



Universidad
Zaragoza

PROYECTO FIN DE CARRERA

DESARROLLO Y OPTIMIZACIÓN DE PROGRAMAS EXPERIMENTALES PARA LA CALIBRACIÓN DE CATALIZADORES SCR Y DOC

Autor:

LAURA SEBASTIÁN HERNANDO

Directores:

Prof. MARIANO MUÑOZ RODRIGUEZ

Dr. VOLKER SCHMEIßER

Universidad de Zaragoza / Escuela de Ingeniería y Arquitectura

Departamento de Ingeniería Mecánica

Marzo 2013

“Desarrollo y optimización de programas experimentales para la calibración de catalizadores SCR y DOC”

RESUMEN

La simulación de sistemas de post-tratamiento de gases se ha convertido en una parte esencial en la industria automovilística. Sin embargo, los parámetros cinéticos utilizados en la simulación deben ser determinados de antemano en un proceso experimental de calibración. Para la calibración, la variación de un solo componente de la corriente de gases manteniendo el resto constante es sólo posible con un banco de pruebas de gas sintético. El objetivo de este trabajo es el desarrollo y optimización de programas experimentales para la ejecución de mediciones cinéticas sobre catalizadores SCR (Reducción Catalítica Selectiva) y DOC (Catalizador de Oxidación Diésel) para la posterior parametrización de los modelos matemáticos de post-tratamiento. Al mismo tiempo, el entendimiento de las reacciones que ocurren bajo condiciones iniciales cambiantes es esencial para describir comportamiento catalítico.

La caracterización técnica tanto del reactor dinámico como estacionario es el primer punto de este proyecto. Tras analizar los resultados, se observa que el reactor dinámico muestra una mezcla laminar de los flujos de N_2 (frío-caliente), lo que implica un offset de temperatura en su interior. Por lo tanto, el reactor dinámico no es adecuado para la calibración, donde se requiere un preciso control de la temperatura. Sólo el reactor estacionario puede ser utilizado.

Un estudio comparativo de las cuatro alternativas existentes para el desarrollo del proceso experimental de calibración basadas en el escalonamiento de la alimentación, de la relación NO_2/NO_x y de la temperatura se lleva a cabo. Para ello, se tiene en cuenta la reducción de tiempo sin influir sobre la calidad de los experimentos y su reproducibilidad. La alternativa 2 basada en el concepto de escalonamiento del ratio NO_2/NO_x es la más adecuada para la calibración. Al mismo tiempo, algunas condiciones iniciales como concentración de agua y de HC, las condiciones de envejecimiento y la dirección de la rampa de temperatura se modifican para observar su influencia sobre los parámetros. Una parte adicional del trabajo estudia el comportamiento del SCR a bajas temperaturas (después de arranque en frío) cuando el catalizador de oxidación se vuelve inactivo, por lo que hidrocarburos inquemados y monóxido de carbono alcanzan el catalizador SCR. La completa descomposición de NO_2 a NO con C_3H_6 (hidrocarburo representativo) y/o CO tiene lugar a temperaturas por debajo de 300°C.

La última sección está destinada a la optimización de los procesos de calibración del catalizador DOC. Para evitar que la desactivación de los metales nobles influya negativamente a los resultados, distintos procesos de preacondicionamiento son estudiados.

Los resultados de este trabajo serán usados para la posterior calibración de los modelos matemáticos aplicados a la simulación y la documentación generada servirá como manual de instrucciones para futuras mediciones cinéticas en el banco de ensayo. Al mismo tiempo, las conclusiones del proyecto contribuyen a una mejor comprensión de las tecnologías DOC y SCR para motores diésel.

Agradecimientos

En esta sección me gustaría dar las gracias a aquellas personas que han estado directamente involucradas en la creación de mi trabajo y han hecho posible el desarrollo de este proyecto fin de carrera.

Reconozco con inmensa gratitud el apoyo y la ayuda de mi supervisor de Daimler AG, el Dr. Volker Schmeißer. Siempre ha estado disponible para preguntas y discusiones y ha contribuido de manera significativa con su experiencia y conocimientos en el éxito de mi trabajo. Tengo que agradecer la confianza puesta en mí y este interesante tema que me ha ofrecido.

Es para mí un gran placer reconocer el apoyo y la amabilidad del Prof. Mariano Muñoz. Considero un honor trabajar con él.

Me gustaría también agradecer el apoyo y ayuda del Dr. Michel Weibel.

Por último, le debo mi más profundo agradecimiento al Sr. Wolfgang Trepte y el Sr. Sascha Marquardt por su apoyo competente en la resolución de los problemas técnicos surgidos tanto en el banco de pruebas y como en la torre de análisis durante el desarrollo de mi trabajo.

Tabla de contenidos

1. OBJETIVO Y MOTIVACIÓN	1
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	3
2.1. COMBUSTIÓN Y REDUCCIÓN DE CONTAMINANTES	3
2.2. REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA.....	5
2.2.1. ESTRUCTURA BÁSICA.....	5
2.3. CATALIZADOR DE OXIDACIÓN DIÉSEL	6
2.3.1. REACCIONES	7
2.3.2. HISTÉRESIS INVERSA.....	7
3. DESCRIPCIÓN DE LA INSTALACIÓN EXPERIMENTAL	9
3.1. ESQUEMA DE LA PLATAFORMA EXPERIMENTAL.....	9
3.2. DESCRIPCIÓN TÉCNICA DEL REACTOR ESTACIONARIO.....	11
3.3. DESCRIPCIÓN TÉCNICA DEL REACTOR DINÁMICO	12
4. METODOLOGÍA, RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	14
4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS REACTORES	14
4.2. REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA.....	16
4.2.1. ADSORCIÓN/ DESORCIÓN DE NH_3	16
4.2.2. OXIDACIÓN DE NO	22
4.2.3. OXIDACIÓN DE NH_3	23
4.2.4. DESCOMPOSICIÓN DE N_2O	24
4.2.5. REDUCCIÓN DE NO_x CON NH_3	26
4.2.6. CATALIZADOR SCR A BAJAS TEMPERATURAS.....	37
4.3. CATALIZADOR DE OXIDACIÓN DIÉSEL	41
4.3.1. MODELO DE EXPERIMENTOS PARA LA CALIBRACIÓN	41
5. CONCLUSIONES.....	47
6. BIBLIOGRAFÍA	50
ANEXOS	53
ANEXO A - TOXIC EXHAUST FUMES.....	53
ANEXO B - CATALYTIC CONVERTER	54
CHEMICAL FUNTAMENTAL OF CATALYST.....	57
ANEXO C - CATALYTIC DEACTIVATION.....	60
ANEXO D - THREE WAY CATALYST.....	62
ANEXO E - DIESEL PARTICULATE FILTER	63

ANEXO F - SCR OPERATIONS	65
UREA DECOMPOSITION	65
AMMONIA STORAGE	65
NH ₃ -COVERAGE	67
NO _x -STORAGE	67
NH ₃ -OXIDATION	67
NO _x - REDUCTION	68
NH ₄ NO ₃ -FORMATION	69
NO-OXIDATION, NO ₂ -REDUCTION AND N ₂ O-SELECTIVITY	69
N ₂ O-DECOMPOSITION	70
NO ₂ TO NO REDUCTION WITH CO AND/OR HCs AT LOW TEMPERATURES	71
ANEXO G - NO _x REDUCTION ALTERNATIVES.....	72
NO-decomposition	72
Lean NO _x catalyst	72
NO _x Adsorber Catalyst (NO _x -traps).....	73
ANEXO H - MEASUREMENT EQUIPMENT	75
ANEXO I - CONSTRUCTION OF AGING BENCH	78
ANEXO J - CHARACTERIZATION OF THE STEADY STATE REACTOR	79
ANEXO K - CHARACTERIZATION OF THE DYNAMIC REACTOR	84
ANEXO L - SAMPLE DEFINITION.....	90
ANEXO M - DOC PRETEST	92
ANEXO N - GASMIX COMPOSITION FOR DOC CALIBRATION	96

Lista de figuras

Figura 2.1. Principales componentes de escape procedentes de la combustión diésel [4].....	3
Figura 2.2. Sistema SCR en bucle abierto para el control de emisiones de NOx en motores diésel [8] .	5
Figura 3.1. Esquema del banco de ensayo de gas sintético	9
Figura 3.2. Esquema del reactor estacionario.....	11
Figura 3.3. Ensamblaje del reactor dinámico y calentador.....	12
Figura 3.4. Corte del reactor dinámico y representación de los termopares	13
Figura 4.1. Simulación de la mezcla de N ₂ caliente-frío en el interior del catalizador dinámico realizada por el Dr.Stefan Schöffel	15
Figura 4.2. Adsorción/desorción de NH ₃ a 150°C con 10% H ₂ O después del envejecimiento a 2h@750°C.....	18
Figura 4.3. Comparación de la capacidad de almacenaje de NH ₃ a 150°C con 10% H ₂ O después del envejecimiento a 2h@600°C, 2h@750°C y 4h@825°C	18
Figura 4.4. Comparación de la capacidad de almacenaje de NH ₃ a 150°C con 0% H ₂ O después del envejecimiento a 2h@600°C y 2h@750°C	18
Figura 4.5. Comparación de la capacidad de almacenaje de NH ₃ a 150°C con 10%, 5%, 1% y 0% H ₂ O después de envejecimiento a 2h@750°C y con 0% y 10% H ₂ O después del envejecimiento a 2h@600°C.....	19
Figura 4.6. Comparación de la capacidad de almacenaje de NH ₃ a 100°C, 150°C, 200°C y 250°C con 10% y 0% H ₂ O después del envejecimiento a 2h@750°C	20
Figura 4.7. Comparación de la capacidad de almacenaje de NH ₃ a 100°C, 150°C, 200°C y 250°C después del envejecimiento a 2h@600°C, 2h@750°C y 4h@825°C con 10% H ₂ O	20
Figura 4.8. Comparación de TPD a 150°C con 10% H ₂ O después del envejecimiento a 2h@600°C, 2h@750°C y 4h@825°C.....	21
Figura 4.9. Comparación de TPD a 100°C, 150°C, 200°C y 250°C con 10% H ₂ O después del envejecimiento a 2h@750°C.....	21
Figura 4.10. Comparación de la capacidad de almacenaje de NH ₃ alimentando 500ppm NH ₃ y 2000ppm NH ₃ con 10% H ₂ O	21
Figura 4.11. Comparación de la capacidad de almacenaje de NH ₃ alimentando 500ppm NH ₃ y 2000ppm NH ₃ con 0% H ₂ O	21
Figura 4.12. Comparación de la oxidación de NO con 0% y 25% NO ₂ /NOx y con 10% H ₂ O después del envejecimiento a 2h@750°C.....	22
Figura 4.13. Comparación de la oxidación de NO con 10% H ₂ O después del envejecimiento a 2h@600°C, 2h@750°C y 4h@825°C. Alimentación: 500ppm NO, 10% O ₂ , N ₂ balance	23
Figura 4.14. Comparación de la oxidación de NO con 0%, 1%, 5% y 10% H ₂ O después del envejecimiento a 2h@750°C. Alimentación: 500ppm NO, 10% O ₂ , N ₂ balance	23
Figura 4.15. Comparación de la oxidación de la NH ₃ con 10% H ₂ O después del envejecimiento a 2h@600°C, 2h@750°C, 12h@750°C y 4h@825°C.....	24
Figura 4.16. Comparación de la oxidación de la NH ₃ con 0% H ₂ O y 10% H ₂ O después del envejecimiento a 2h@750°C.....	24
Figura 4.17. Comparación de la descomposición de N ₂ O con N ₂ O, N ₂ O+NOx y N ₂ O+NH ₃ en la mezcla de gases después del envejecimiento a 2h@750°C.....	25
Figura 4.18.Gráfica esquemática para el proceso experimental básico de la alternativa 1 de DeNOx	26
Figura 4.19. Gráfica esquemática para el proceso experimental básico de la alternativa 2 de DeNOx	26

Figura 4.20. Gráfica esquemática para el proceso experimental básico de la alternativa 3 de DeNOx	26
Figura 4.21. Gráfica esquemática para el proceso experimental básico de la alternativa 4 de DeNOx	26
Figura 4.22. Síntesis de los experimentos llevados a cabo en el proceso de DeNOx.....	28
Figura 4.23. DeNOx-Alternativa 4- 2h@750°C- 10% H ₂ O. Comparación de la conversión de NH ₃ con ratio NO ₂ /NOx de 0, 0.25, 0.5, 0.75 y 1	28
Figura 4.24. DeNOx-Alternativa 4- 2h@750°C- 10% H ₂ O. Comparación de la conversión de NOx con ratio NO ₂ /NOx de 0, 0.25, 0.5, 0.75 y 1	28
Figura 4.25. DeNOx- Alternativa 4- 2h@750°C- 10% H ₂ O. Concentración a 0% NO ₂	29
Figura 4.26. DeNOx- Alternativa 4- 2h@750°C -10% H ₂ O. Concentración a 50% NO ₂	29
Figura 4.27. DeNOx- Alternativa 4- 2h@750°C- 10%H ₂ O. Concentración a 100% NO ₂	29
Figura 4.28. DeNOx- Alternativa 4- 10% H ₂ O. Comparación de la conversión de NOx después del envejecimiento a 2h@600°C, 2h@750°C y 4h@825°C con 0%NO ₂	30
Figura 4.29. DeNOx- Alternativa 4- 10% H ₂ O. Comparación de la conversión de NOx después del envejecimiento a 2h@600°C, 2h@750°C y 4h@825°C con 50% NO ₂	30
Figura 4.30. DeNOx- Alternativa 4- 2h@750°C. Comparación de la conversión de NOx con 0% y 10% H ₂ O	31
Figura 4.31. DeNOx- Alternativa 4- 2h@750°C con 50% NO ₂ . Comparación de la conversión de NOx con 0%, 1%, 5% y 10% H ₂ O	31
Figura 4.32. DeNOx- Alternativa 4- 10% H ₂ O. Comparación de la conversión de NOx con y sin 200ppm C ₃ H ₆	32
Figura 4.33. DeNOx- Alternativa 4- 10% H ₂ O. Comparación de la conversión de NH ₃ con y sin 200ppm C ₃ H ₆ a 0%, 25% y 50% NO ₂ /NOx.....	32
Figura 4.34. DeNOx- Alternativa 4- 10% H ₂ O. Comparación de las contracciones después del envejecimiento de 2h@750°C con 200ppm C ₃ H ₆ a 50% NO ₂ /NOx	32
Figura 4.35. Tiempo requerido en la ejecución de las diferentes alternativas del proceso experimental de DeNOx.....	33
Figura 4.36. DeNOx- 10% H ₂ O. Comparación de la conversión de NOx después del envejecimiento a 2h@750°C para la alternativa 1, 2 y 4 a 0% NO ₂ /NOx	33
Figura 4.37. DeNOx- 10% H ₂ O. Comparación de la conversión de NOx después del envejecimiento a 2h@750°C para la alternativa 1, 2 y 4 a 50% NO ₂ /NOx	33
Figura 4.38. Experimento simple de DeNOx-alternativa 2 - 10% H ₂ O a 400°C después del envejecimiento a 2h@750°C.....	34
Figura 4.39. DeNOx- Alternativa 2- 10% H ₂ O. Comparación de la conversión de NOx después del envejecimiento a 2h@600°C y 2h@750°C	35
Figura 4.40. DeNOx- 10% H ₂ O. Comparación de la conversión de NOx después del envejecimiento a 2h@750°C para la alternativa 4 con HCs y 2.....	35
Figura 4.41. DeNOx- 10% H ₂ O. Comparación de la conversión después del envejecimiento a 2h@600°C y 2h@750°C para la alternativa 2 y 4	35
Figura 4.42. DeNOx- 10% H ₂ O. Comparación de la conversión de NOx después del envejecimiento a 2h@750°C para la alternativa 1 y 4.....	35
Figura 4.43. DeNOx- Alternativa 2- 2h@750°C- 10% H ₂ O. Comparación de NOx a 0%, 25% y 50% NO ₂ /NOx durante la rampa de temperatura ascendente y descendente.....	36
Figura 4.44. DeNOx- Alternativa 2- 2h@750°C a 75% y 100% NO ₂ /NOx. Comparación de NOx con 0%, 1%, 5% y 10% H ₂ O durante la rampa de temperatura ascendente y descendente	36
Figura 4.45. Síntesis de la estrategia seguida para la caracterización del catalizador SCR a bajas temperaturas.....	37

Figura 4.46. Oxidación de CO en el catalizador SCR a bajas temperaturas. Mezcla de gases: 200ppm CO; 10% O ₂	38
Figura 4.47. Oxidación de C ₃ H ₆ en el catalizador SCR a bajas temperaturas. Mezcla de gases: 200ppm C ₃ H ₆ ; 10% O ₂	38
Figura 4.48. Concentración de CO y CO ₂ durante la descomposición de NO ₂ con CO sobre el catalizador SCR a bajas temperaturas. Mezcla de gases: 2000ppm CO; 200ppm NO ₂ ; 10% O ₂	39
Figura 4.49. Concentración de NO _x durante la descomposición de NO ₂ con sobre el catalizador SCR a bajas temperaturas. Mezcla de gases: 2000ppm CO; 200ppm NO ₂ ; 10% O ₂	39
Figura 4.50. Concentración de C ₃ H ₆ , CO y CO ₂ durante la descomposición de NO ₂ con C ₃ H ₆ en el catalizador SCR a bajas temperaturas. Mezcla de gases: 200ppm C ₃ H ₆ ; 200 ppm NO ₂ ; 10% O ₂	39
Figura 4.51. Concentración de NO _x durante la descomposición de NO ₂ con C ₃ H ₆ en el catalizador SCR a bajas temperaturas. Mezcla de gases: 200ppm C ₃ H ₆ ; 200 ppm NO ₂ ; 10% O ₂	39
Figura 4.52. Concentración de C ₃ H ₆ , CO y CO ₂ durante la descomposición de NO ₂ con C ₃ H ₆ y CO en el catalizador SCR a bajas temperaturas. Mezcla de geses: 200ppm CO; 200ppm C ₃ H ₆ ; 200 ppm NO ₂ ; 10% O ₂	40
Figura 4.53. Concentración de NO _x durante la descomposición de NO ₂ con C ₃ H ₆ y CO en el catalizador SCR a bajas temperaturas. Mezcla de gases: 200ppm CO; 200ppm C ₃ H ₆ ; 200 ppm NO ₂ ; 10% O ₂	40
Figura 4.54. Comparación de la oxidación de CO. LO mix 1: 500 ppm CO; LO mix 2: 2000ppm CO; LO mix 5b: 2000ppm CO, 500 ppm C ₃ H ₆ ; LO mix 8: 2000ppm CO, 800 ppm NO	42
Figura 4.55. Comparación de la conversión C ₃ H ₆ . LO mix 3: 100ppm C ₃ H ₆ ; LO mix 4: 500ppm C ₃ H ₆ ; LO mix 5b: 500ppm C ₃ H ₆ , 2000 ppm CO; LO mix 9: 500ppm C ₃ H ₆ , 800 ppm NO	43
Figura 4.56. Comparación de la conversión de CO y C ₃ H ₆ . LO mix 5b: 2000 ppm CO, 500 ppm C ₃ H ₆ ; LO mix 10: 2000 ppm CO, 500 ppm C ₃ H ₆ , 800 ppm NO; LO mix 11: 2000 ppm CO, 500 ppm C ₃ H ₆ , 200ppm NO	43
Figura 4.57. Comparación de la conversión de CO y C ₃ H ₆ . LO mix 5a: 2000 ppm CO y 500 ppm C ₃ H ₆ ; LO mix 21: 2000 ppm CO, 500 ppm C ₃ H ₆ y 200ppm H ₂	44
Figura 4.58. Comparación de la formación de NO ₂ . LO mix 6: 200ppm NO; LO mix 7: 800ppm NO	44
Figura 4.59. Comparación de la formación de NO ₂ . LO mix 7: 800ppm NO; LO mix 8: 800ppm NO, 2000ppm CO; LO mix 9: 800ppm NO, 500ppm C ₃ H ₆ ; LO mix 10: 800ppm NO, 2000ppm CO y 500ppm C ₃ H ₆	45
Figura 4.60. Comparación de la formación NO ₂ . LO mix 10: 2000ppm CO, 500ppm C ₃ H ₆ y 800ppm NO; LO mix 19: 2000ppm CO, 500ppm C ₃ H ₆ y 600ppm NO y 200ppm NO ₂	45
Figura 4.61. Comparación de la conversión de H ₂ . LO mix 20: 200ppm H ₂ ; LO mix 21: 200 ppm H ₂ , 500ppm CO, 100ppm C ₃ H ₆ ; LO mix 22: 200ppm H ₂ , 100ppm NO, 100ppm NO ₂	46
Figure 0.1. Structure of a ceramic monolithic converter. According to [5]	54
Figure 0.2. a) Cell density of ceramic monolithic. b) Cell density of metallic monolithic [4]	55
Figure 0.3. Representation of the stages of heterogeneous catalysis inside of a pore. [4]	56
Figure 0.4. Activation energy with and without catalyst. According to [23]	59
Figure 0.5. a) Illustration of a porous of the substrate and metal distribution. b) Sintered noble metals. c) Sintered substrate [4]	60
Figure 0.6. a) Illustration of deactivation by selective poisoning. b) Non-selective poisoning [4]	61
Figure 0.7. Wall Flow Diesel Particulate Filter [4]	63
Figure 0.8. Ammonia storage capacity versus inlet gas temperature at four different aging times [30]	66
Figure 0.9. NH ₃ -oxidation in presence and absence of NO _x [9]	68
Figure 0.10. NO ₂ -decomposition versus the temperature under steady state [24]	69

Figure 0.11. N ₂ O decomposition versus temperature. According to [16].....	71
Figure 0.12. NO _x -conversion of NO _x Adsorber Catalyst [4].....	73
Figure 0.13. a) Layout of NO _x adsorber. b) Adsorption mechanism. According to [6] [4].....	74
Figure 0.14. Measurement equipment of the analyser tower [4]	75
Figure 0.15. Layout of a CLD detector [36].....	76
Figure 0.16. Layout of a NDIR analyser [36]	76
Figure 0.17. Layout of CIMS analyser [17].....	77
Figure 0.18. Layout of aging bench [4]	78
Figure 0.19. Temperature ramp for the characterization of steady state reactor. T3 as controlling temperature	79
Figure 0.20. Temperature steps for the characterization of steady state reactor during heating and cooling. T3 as controlling temperature	81
Figure 0.21. Temperature ramp for the characterization of steady state reactor. T15 as controlling temperature	82
Figure 0.22. Temperature steps for the characterization of steady state reactor. T15 as controlling temperature	82
Figure 0.23. Temperature ramp for the characterization of steady state reactor. T15 as controlling temperature under new parameters	83
Figure 0.24. Temperature steps for the characterization of steady state reactor. T15 as controlling temperature under new parameters	83
Figure 0.25. Initial test 1.1 for the dynamic reactor characterization	84
Figure 0.26. Dynamic reactor test at constant 300°C with insulation.....	85
Figure 0.27. Dynamic reactor test at constant 300°C without insulation	85
Figure 0.28. Layout of the experiments for the dynamic reactor characterization	86
Figure 0.29. Test 1.2 for the dynamic reactor characterization with sample and without baffle	87
Figure 0.30. Test 1.3 for the dynamic reactor characterization without sample and with baffle	87
Figure 0.31. Test 1.4 for the dynamic reactor characterization with sample and baffle.....	87
Figure 0.32. Comparison of test 1.1 with configuration 1 and test 2.1 with configuration 2 without sample and without baffle for the dynamic reactor characterization	88
Figure 0.33. Comparison of SV test for the characterization of dynamic reactor.....	88
Figure 0.34. Comparison test 1.1 with a week delay for the dynamic characterization.....	89
Figure 0.35. Representation of catalytic sample extraction [38]	90
Figure 0.36. Representation of catalytic sample extraction	90
Figure 0.37. Comparison of CO-oxidation (at the top) at LO mix1 and NO-oxidation (at the bottom) at LO mix 6 during pretest temperature ramp at 2K/min, 5K/min and 10K/min after preconditioning 1 93	
Figure 0.38. Comparison of CO-oxidation (at the top) at LO mix 1 after preconditioning 1, 2 and without preconditioning and comparison of NO-oxidation (at the bottom) at LO mix 6 after preconditioning 1 and 2 during pretest temperature ramp at 2K/min	94
Figure 0.39. Comparison of CO-conversion (at the top) at LO mix1 after preconditioning 1 and 3 and NO-oxidation (at the bottom) at LO mix 6 during pretest temperature ramp at 2K/min after preconditioning 1 and 3	95

Lista de tablas

Tabla 4.1. Componentes de la mezcla de gases durante los experimentos de adsorción y desorción de NH_3	17
Tabla 4.2. Composición de la mezcla de gases para los experimentos de descomposición de N_2O	25
Table 0.1. Temperature ramp for the characterization of steady state reactor during heating. T3 as controlling temperature	80
Table 0.2. Temperature ramp for the characterization of steady state reactor during cooling. T3 as controlling temperature	80
Table 0.3. Temperature steps for the characterization of steady state reactor during heating. T3 as controlling temperature	81
Table 0.4. Temperature steps for the characterization of steady state reactor during cooling. T3 as controlling temperature	82
Table 0.5. Gasmix composition for the DOC preconditioning [39]	92
Table 0.6. Gasmix composition of the basic experiments for the DOC calibration [39]	96

Abreviaciones

Símbolos del latín

A	Factor de frecuencia	$[s^{-1}]$
C	Concentración de gas	$[ppm]$
C_{NH_3}	Concentración inicial de NH_3	$[ppm]$
D	Longitud de trayectoria	$[m]$
D	Diámetro	$[m]$
E_a	Energía de activación	$[J/kg]$
E_d	Energía de desactivación	$[J/kg]$
EK	Coeficiente de extinción	$[-]$
f	Dosado	$[-]$
f_r	Dosado relativo	$[-]$
f_s	Dosado estequiométrico	$[-]$
h_{wall}	Altura de la celda catalítica	$[\mu m]$
I	Intensidad radiante después de trayectoria	
I_o	Intensidad radiante antes de trayectoria	
K	Coeficiente de Arrhenius	$[s^{-1}]$
K_{eq}	Constante de Langmuir	$[-]$
M	Orden de la reacción	$[-]$
N	Orden de la reacción	$[-]$
$NH_{3 ads}$	Concentración de NH_3 adsorbido	$[ppm]$
P	Presión	$[bar]$
Q	Calor	$[J]$
Q_a	Calor absorbido	$[J]$
Q_{ap}	Calor absorbido a presión constante	$[J]$
Q_{av}	Calor adsorbido a volumen constante	$[J]$

Q_d	Calor disipado	[J]
R	Constante de los gases ideales	[J / K · Kmol]
RC	Reacción de Compresión	[-]
t	Tiempo	[s]
T	Temperatura	[K]
T_1	Temperatura efectiva de envejecimiento	[K]
T_2	Temperatura de entrada al catalizador SCR	[K]
t_c	Tiempo efectiva de envejecimiento	[s]
V	Volumen	[m ³]
V_1	Volumen del cilindro cuando el pistón está en el PMI	[cm ³]
V_2	Volumen del cilindro cuando el pistón está en el PMS	[cm ³]
W	Trabajo	[J]

Símbolos del griego

Δc_A	Variación de la concentración del elemento A	[mol / L]
Δc_B	Variación de la concentración del elemento B	[mol / L]
Δc_C	Variación de la concentración del elemento C	[mol / L]
Δt	Variación de tiempo	[s]
ΔU	Variación de energía interna	[J]
η	Eficiencia	[-]
ϑ_R	Velocidad de reacción	[mol / L · s]
Ω	Capacidad de almacenaje de NH ₃	[ppm]
Ω_0	Máxima concentración de almacenaje de NH ₃	[ppm]

Abreviaciones y formulario

Al_2O_3	Alúmina
DPF	Filtro de partículas diésel
DOC	Catalizador de oxidación diésel
BaO	Óxido de bario

<i>BDC</i>	Punto muerto Superior
<i>Cs</i>	Cerio
<i>Ce₂O</i>	Ceria
<i>Cpsi</i>	Cedas por pulgada cuadrada
<i>CO</i>	Monóxido de carbono
<i>CO₂</i>	Dióxido de carbono
<i>Cu</i>	Cobre
<i>CYA</i>	Ácido cianúrico
<i>C₃H₆</i>	Propeno
<i>C₃H₈</i>	Propano
<i>DeNOx</i>	Reducción de NOx con NH ₃ sobre el catalizador SCR
<i>EGR</i>	Recirculación de gases de escape
<i>F</i>	Combustible
<i>Fe</i>	Hierro
<i>(H₂N)₂CO</i>	Urea
<i>HC₂O</i>	Formaldehído
<i>HCS</i>	Hidrocarburos
<i>HNCO</i>	Ácido isocianúrico
<i>K</i>	Potasio
<i>MFC</i>	Controlador de flujo másico
<i>LNC</i>	Adsorbedores de NOx
<i>NH₄NO₃</i>	Nitrato de amonio
<i>N₂O</i>	Óxido nitroso
<i>NO</i>	Monóxido de nitrógeno
<i>NOx</i>	Óxidos de nitrógeno
<i>NO₂</i>	Dióxido de nitrógeno
<i>O₂</i>	Oxígeno
<i>O₃</i>	Ozono

PAHs	Hidrocarburos policíclicos aromáticos
<i>Pd</i>	Paladio
PM	Materia particulada
PMI	Punto Muerto Inferior
PMS	Punto Muerto Superior
<i>Pt</i>	Platino
<i>Rh</i>	Rodio
SCR	Reducción Catalítica selectiva
SiC	Carburo de silicato
SNR	Recirculación NOx selectiva
SO ₂	Dióxido de azufre
SO ₃	Trióxido de azufre
SO _x	Óxidos de azufre
SOP	Partículas orgánicas solubles
TiO ₂	Titania
TDC	Punto muerto Superior
TPD	Desorción de temperatura programada
TWC	Catalizador de Tres Vías
UWS	Disolución Urea-Agua
V	Vanadio
VOF	Fracción orgánica volátil
W	Tungsteno
ZrO ₂	Zirconia

Capítulo 1. OBJETIVO Y MOTIVACIÓN

En las últimas décadas, el mundo de los vehículos de motor ha experimentado un crecimiento constante no solo en los países occidentales altamente industrializados. Especialmente los automóviles equipados con motores diésel han aumentado significativamente su número de ventas gracias a su mayor par de inercia y menor consumo de combustible. Dado el creciente volumen de tráfico, el aumento de la contaminación del medio ambiente se ha convirtiendo en un debate crítico en los países industrializados.

En 1970, se introdujo la primera normativa de regulación de emisiones "Clean Air Act Amendment" en Estados Unidos. El punto de partida se sitúa en California, donde la niebla fotoquímica se convirtió en un constante problema de gran magnitud debido a la alta densidad de vehículos de motor y las especiales condiciones climáticas de la región. Sin embargo, no fue hasta 1992 cuando la primera regulación de emisiones se estableció en Europa. Hoy en día, la Unión Europea como otros países desarrollados (EE.UU., Australia y Japón) poseen su propia normativa para la regulación de emisiones que establece restricciones en la emisión de contaminantes de los vehículos de motor. Los límites aceptables de emisiones de escape para nuevos vehículos en los Estados miembros de la UE se conocen como Normativa Europea sobre Emisiones, que impone progresivamente límites más restrictivos.

Hace más de 25 años se introdujo un dispositivo conocido como catalizador como mecanismo de reducción de gases contaminantes procedentes del motor de combustión. Éste es considerado uno de los mayores éxitos ambientales del siglo 20. Sin embargo, en la actualidad las tecnologías catalíticas continúan en continuo desarrollo para satisfacer las normativas de emisiones cada vez más estrictas.

En los últimos años, DAIMLER AG ha estado trabajando en una nueva tecnología para vehículos diésel conocida como BlueTEC. Fue en 2006 cuando Mercedes-Benz presentó en el Salón del automóvil de Norteamérica el Mercedes E-320 BlueTEC que utiliza el sistema NSC (NO_x Storage Capacity) + SCR (en inglés Selective Catalytic Reduction) y GL 320 usando un sistema NH₃-SCR. BlueTEC es la última innovación creada por DAIMLER AG para lograr los bajos niveles de emisiones. En ella Mercedes-Benz ha incluido un nuevo paquete tecnológico para las futuras generaciones de vehículos cuyo objetivo es conseguir una mayor potencia y rendimiento del motor pero con bajos niveles de emisiones. Para ello se combinan motores optimizados que aumenten la potencia y reduzcan el consumo de combustible con estrategias de post-tratamiento de gases con el fin de reducir los contaminantes.

Los sistemas de post-tratamiento de gases para motores que trabajan con mezclas pobres en combustible, como los motores diésel, consisten generalmente en un catalizador de oxidación DOC (en inglés Diesel oxidation Catalyst) para oxidar los hidrocarburos inquemados y monóxido de carbono, un filtro de partículas y un sistema SCR o/y un sistema de adsorbedores de NO_x (NSC) para la reducción de óxidos de nitrógeno (NO_x). Los sistemas SCR utilizan generalmente amoníaco procedente de una solución de urea (AdBlue®) como agente reductor. [1] [2] [3]

La simulación matemática se ha convertido en un factor clave en el desarrollo de sistemas de post-tratamiento de gases que son de gran importancia para la industria automovilística. Para ello se aplican modelos matemáticos de las reacciones globales tanto para sistemas catalíticos como filtros. Sin embargo, los parámetros cinéticos utilizados en las ecuaciones de velocidad de reacción tienen que ser fijados de

antemano en un proceso experimental de calibración. Para ello, es necesario llevar a cabo experimentos específicos con el objetivo de ajustar de manera adecuada los parámetros que posteriormente se usarán en la simulación con el comportamiento del catalizador. Estos experimentos cinéticos deben ser diseñados y definidos tal que proporcionen la información necesaria, de una manera reproducible y en el menor tiempo y coste posible.

El objetivo de este trabajo consiste en desarrollar y optimizar los programas experimentales para llevar a cabo medidas cinéticas estandarizadas sobre catalizadores SCR y DOC para la posterior parametrización de modelos matemáticos así como predecir los comportamientos químicos del catalizador. Para ello se empleará un renovado banco de pruebas dinámico de gas sintético.

En primer lugar se realizará la caracterización básica del banco de pruebas para definir sus limitaciones técnicas. Esto comprende, por ejemplo, la definición de la temperatura mínima y máxima de los reactores, la ejecución de rampas de temperatura de calentamiento y enfriamiento y el ensayo cambios bruscos de temperatura sobre el reactor dinámico. Junto al proceso de caracterización de la temperatura se considerará también el análisis químico de las diferentes mezclas de gases para establecer las condiciones de trabajo de los diferentes analizadores y controladores de flujo.

El siguiente paso es la programación de los procedimientos experimentales conocidos para catalizadores DOC y SCR (proporcionados por DAIMLER AG) en el software del banco de pruebas. En la actualidad diferentes procedimientos experimentales son usados para la calibración del catalizador SCR. Un estudio comparativo de las distintas alternativas de procesamiento se llevará a cabo considerando el tiempo requerido, su influencia sobre el proceso de reducción de NOx y sus requisitos técnicos y de implementación. Por otro lado, la influencia del envejecimiento, de la presencia de agua y/o hidrocarburos en el flujo de gases también será objeto de estudio durante el desarrollo de cada experimento básico.

El comportamiento del catalizador SCR a bajas temperaturas es menos entendido que a las temperaturas de trabajo más elevadas. Por ello, una parte de este trabajo se centrará en el estudio del comportamiento del sistema SCR a temperaturas inferiores a 300°C.

La optimización de los procesos de calibración del catalizador DOC será considerada en la última sección del proyecto. La desactivación del catalizador DOC debido a la formación de óxidos de metal tiene que ser evitada, ya que ésta no debe ser influyente en la actividad de las muestras y en los parámetros cinéticos resultantes. Por ello, se estudiará el comportamiento de histéresis que aparece entre el calentamiento y el enfriamiento debido a la desactivación reversible de la superficie catalítica, así como los procesos de pre-acondicionamiento.

Capítulo 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Antes de comenzar con la parte experimental, un exhaustivo trabajo de recopilación bibliográfica fue llevado a cabo para una mejor comprensión de temas relacionados con la combustión diésel, emisiones de gases y sistemas de post-tratamiento de gases.

2.1. COMBUSTIÓN Y REDUCCIÓN DE CONTAMINANTES

La principal reacción producida en el interior de un motor de combustión interna es la oxidación del combustible con oxígeno. En una combustión ideal para una mezcla homogénea de aire-combustible, el combustible reacciona con el oxígeno para producir vapor de agua y dióxido de carbono (véase **Eq. 2.1**).



Sin embargo, en la práctica la oxidación completa del combustible no llega a alcanzarse ya que depende de varios factores como la relación aire-combustible (A/F) en el interior del cilindro, la homogeneidad de la mezcla, el tiempo de reacción, etc. Esto implica la formación de subproductos, en su mayoría con un gran potencial contaminante. Además la emisión de contaminantes aumenta durante los estados transitorios del motor como el encendido y la aceleración.

La relación aire-combustible tiene una gran influencia en la composición de la corriente de gases a la salida del motor. Los motores diésel trabajan con mezclas aire-combustible pobres en carburante ($\lambda > 1$). Por ello, la concentración de óxidos de nitrógeno a la salida del motor diésel es mayor que a la salida del motor de gasolina ($\lambda < 1$). En la **Figura 2.1** se muestra la composición típica de los gases de escape a la salida de un motor diésel. Para conocer más en profundidad los principales contaminantes y sus efectos nocivos véase el **ANEXO A – TOXIC EXHAUST FUMES**.

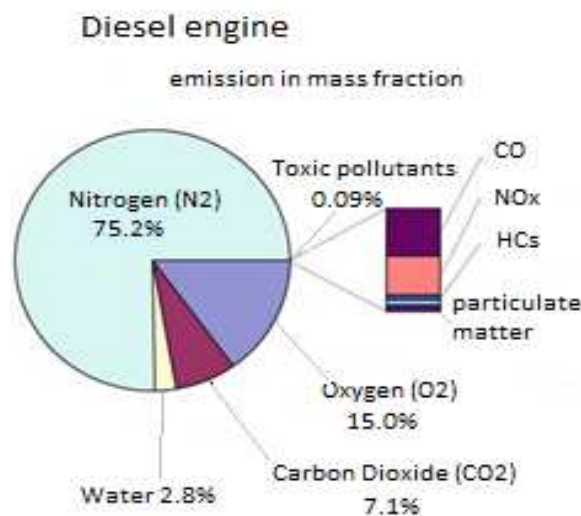


Figura 2.1. Principales componentes de escape procedentes de la combustión diésel [4]

Garantizar una buena calidad del aire es esencial para la salud pública. Por ello, los gobiernos han establecido normas estrictas para controlar las emisiones. Existen varias tecnologías que pueden ser consideradas en la reducción de emisiones. Éstas soluciones técnicas se dividen en dos grupos:

- Las soluciones activas que afectan al diseño del motor y sus componentes. A su vez se dividen en: parámetros constructivos, por ejemplo modificaciones en diseño de la culata y la cámara de combustión, la relación de compresión, el número de válvulas y/o el uso de pre-cámara, y los parámetros operativos, por ejemplo, la sincronización del encendido y la inyección, la mezcla A/F y la sincronización de válvulas.
- Las soluciones pasivas reducen los contaminantes aguas abajo del motor antes de su emisión a la atmósfera por medio de la instalación de sistemas de post-tratamiento de gases de escape, por ejemplo, convertidor catalítico, reactores químicos y filtros. [5] [4]

El catalizador es un sistema de post-tratamiento de gases que permite que el motor funcione en el rango de mejor economía de combustible mientras éste reduce las emisiones. Se encuentra situado aguas abajo del motor y en el interior de una caja metálica que lo protege. Su objetivo es acelerar las reacciones de oxidación y/o reducción de contaminantes que no alcanzan el equilibrio termodinámico a la temperatura de escape. El uso de un catalizador no sólo mejora la velocidad de reacción, sino también su selectividad. Si se requieren más detalles acerca de la estructura y principio químico del catalizador véase **ANEXO B- CATALYTIC CONVERTER**.

Un importante objetivo en la fabricación del catalizador es conseguir la mayor actividad posible. Sin embargo, éste está sometido a diversas condiciones cambiantes durante su vida de trabajo que pueden causar su desactivación, como envejecimiento térmico a altas temperaturas o envenenamiento de la superficie con elementos presentes en el combustible como azufre o plomo (véase **ANEXO C- CATALYTIC DEACTIVATION**). [4]

Dependiendo de la tecnología del motor se usan diferentes sistemas de post-tratamiento de gases. Los motor de gasolina emplean catalizadores de tres vías TWC (del inglés Three Way Catalyst) para reducir los tres principales contaminantes: CO (monóxido de carbono), HCs (hidrocarburos inquemados) y NOx (óxidos de nitrógeno) (véase **ANEXO D – THREE WAY CATALYTIC CONVERTER**). Para tecnologías diésel, que trabajan con exceso de aire, el catalizador de tres vías se vuelve inactivo y por tanto se requiere el desarrollo de otro tipo de tecnologías de post-tratamiento. Generalmente se emplean tres sistemas en serie. En primer lugar, se coloca un catalizador de oxidación DOC (en inglés Diesel Oxidation Catalyst) para la oxidación de CO y HCs, seguido de un sistema de reducción de óxidos de nitrógeno, generalmente un catalizador SCR (en inglés Selective Catalytic Reduction) y finalmente un filtro de partículas (véase **ANEXO E – DIESEL PARTICULATE FILTER**).

2.2. REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA

Para conseguir un alto rendimiento en la reducción de NOx se requiere una mezcla rica en combustible. Con exceso de aire, como es el caso del motor diésel, los catalizadores convencionales se vuelven inactivos. Por ello, para la reducción de NOx en mezclas pobres en combustible, ha sido necesario el desarrollo de reactores químicos que introducen un reductor químico en el flujo de escape que reacciona con los óxidos de nitrógeno reduciéndolos.

En los catalizadores SCR una solución de urea en agua (UWS en inglés Urea-Water Solution) se somete a los procesos de hidrólisis y pirolisis produciendo amoníaco, que actúa como agente reductor de los óxidos de nitrógeno. El consumo de urea es de aproximadamente 3-5% del consumo total de combustible y la reducción de NOx depende tanto de la temperatura de trabajo del catalizador como de la cantidad de urea inyectada. La principal ventaja de este sistema es la alta eficiencia de reducción, llegando hasta el 90% en condiciones favorables. Las desventajas son: la vasta infraestructura de distribución de urea que se requiere, necesidades de espacio, las emisiones de amoníaco, la alta inversión y costes de operación. [5] [6] [7]

2.2.1. ESTRUCTURA BÁSICA

El esquema básico de un sistema SCR se muestra en la **Figura 2.2**. Dependiendo de la severidad de las normativas de emisiones y los fabricantes, diferentes variantes pueden encontrarse en su estructura básica. Siguiendo el esquema del sistema SCR de la figura, en primer lugar aguas abajo del motor se encuentra el catalizador de pre-oxidación. Su objetivo es la oxidación de NO en NO₂ para lograr una mayor reducción de NOx en la parte principal del sistema. Tras el catalizador de pre-oxidación, la disolución de urea se bombea desde el depósito y se pulveriza por medio de una boquilla atomizadora mezclándose con los gases de escape. La unidad de control se ocupa de suministrar la concentración requerida de urea. Una mezcla uniforme entre los gases de escape y urea es esencial para lograr altas conversiones de NOx.

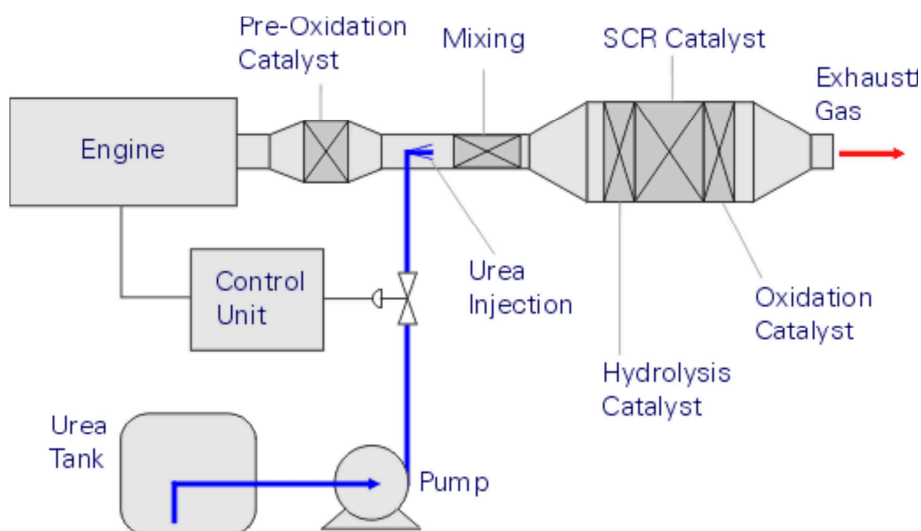


Figura 2.2. Sistema SCR en bucle abierto para el control de emisiones de NOx en motores diésel [8]

Una vez que la urea se mezcla con los gases, entra en el catalizador SCR que está dividido en 3 zonas: el catalizador de hidrólisis, el de reducción y el de oxidación. La descomposición de la urea se lleva a cabo en la primera parte del catalizador. Tras ella, los gases de escape se introducen en la parte principal del catalizador SCR, donde los óxidos de nitrógeno se reducen a nitrógeno. Finalmente, muchos fabricantes incluyen un catalizador de oxidación. La dimensión de este último catalizador es similar a la del catalizador de pre-oxidación; aunque la concentración de metales nobles es mucho menor (10 frente a 90 g/ft³). Su objetivo es la oxidación del amoníaco sobrante, que pueden aparecer debido a un control imperfecto del suministro de urea. Un beneficio adicional de este catalizador es la oxidación de CO e hidrocarburos, así como, la eliminación del olor diésel. Como inconveniente, se aumenta la concentración de N₂O emitida.

Productos secundarios pueden aparecer a bajas temperaturas durante el proceso de reducción de NO_x. Por tanto la temperatura del sistema SCR debe ser controlada. Cuando ésta cae por debajo de un valor predeterminado, el suministro de urea se detiene evitando la desactivación de catalizador debido a la formación de sulfato de amonio o que la urea sin hidrolizar alcance el catalizador. [7]

Dos tipos de sustratos catalíticos han sido desarrollados hasta la fecha. El catalizador SCR basado en vanadio se comercializó para la reducción de NO_x durante varias décadas. Sin embargo, la incorporación de filtros de partículas que aumenta la temperatura por encima de 550-600°C durante el ciclo de regeneración ha provocado que este tipo de catalizador poco resistente a altas temperaturas se vuelva poco práctico. La introducción de nuevas tecnologías SCR que emplean zeolitas han sustituido a los catalizadores de vanadio debido a que son más estables a altas temperaturas y presentan mayor capacidad de almacenaje de NH₃. Las zeolitas incorporan metales activos mediante intercambio iónico generalmente Fe o Cu. Las zeolitas intercambiadas con hierro muestran un buen rendimiento a altas temperaturas mientras que las intercambiadas con cobre ofrecen mejor rendimiento a bajas temperaturas. [9] [10]

Las numerosas reacciones que tienen lugar en el interior del sistema SCR son descritas con detalle en el **ANEXO F – SCR OPERATIONS**. La utilización de catalizadores SCR para la reducción de NO_x bajo una atmósfera oxidante está extendida mundialmente. Sin embargo, otras alternativas han sido estudiadas para sustituir o trabajar en paralelo con el sistema SCR como son: la descomposición del óxido nítrico, la reducción catalítica selectiva con hidrocarburos o los sistemas adsorbedores de NO_x (Véase **ANEXO G – NO_x REDUCTION ALTERNATIVES** para ampliar información acerca de estas alternativas tecnológicas en la reducción de NO_x). [6]

2.3. CATALIZADOR DE OXIDACIÓN DIÉSEL

El catalizador de oxidación diésel promueve la oxidación de CO, H₂ e hidrocarburos inquemados bajo una atmósfera oxidante. Por otro lado, aunque la reducción de NO_x en el catalizador DOC es insignificante, la oxidación de NO a NO₂ se acelera lo que favorece la posterior reducción de NO_x sobre el catalizador SCR. Generalmente los catalizadores de oxidación trabajan a temperaturas entre 100-550°C y su eficiencia a temperaturas suficientemente altas alcanza valores cercanos al 100%. Sin embargo, el rendimiento disminuye a temperaturas inferiores a 200°C. [5] [6]

La estructura básica del catalizador de oxidación consiste generalmente en una estructura de panel de abeja con canales delgados, largos y paralelos a través de los cuales circulan los gases de escape. Los

canales están revestidos de una mezcla de óxidos tales como alúmina (Al_2O_3), óxido de cerio (CeO_2) y óxido de circonio (ZrO_2), utilizado como estabilizador térmico. Su actividad se basa en metales nobles, generalmente una combinación de Pt+Pd de 2.5:1 a 5:1 (Véase **ANEXO B – CATALYTIC CONVERTER** para conocer en detalle la estructura básica de un catalizador). [11]

2.3.1. REACCIONES

A bajas temperaturas (aprox. 100-150°C) se inicia la oxidación de CO y HCs llegando a alcanzar eficiencias cercanas al 100% cuando la temperatura aumenta. La temperatura de light-off, a la cual se alcanza 50% de la conversión, depende tanto de la composición de la mezcla de gases y sus concentraciones como de la forma y componentes de catalizador. Durante la oxidación de HC y CO, una alta cantidad de calor se libera debido al carácter exotérmico de la reacción. Este calor puede usarse para calentar los sistemas de post-tratamiento de gases situados aguas abajo del catalizador de oxidación.

La oxidación de CO con O_2 tiene lugar bajo una atmósfera oxidante ($\lambda > 1$) como se muestra **Eq.2.2**. También tiene lugar en el interior del catalizador DOC la conversión de CO con agua (ver **Eq.2.3**). Por otro lado, **Eq.2.4** y **Eq.2.5** muestran la ecuación de oxidación de hidrocarburos e hidrógeno respectivamente. [11]



La oxidación de NO a NO_2 desempeña un papel importante en la reducción de NO_x en los sistemas posteriores al catalizador de oxidación. Por lo general, aguas abajo del motor diésel la concentración de NO_2 es un 5-50% de la concentración total de óxidos de nitrógeno. A bajas temperaturas la formación de NO_2 se ve favorecida debido al equilibrio termodinámico aunque limitada cinemáticamente. En cambio, a temperaturas superiores a 450°C es la formación de NO la que está favorecida (Véase **ANEXO F – SCR OPERATIONS** apartado NO_2 -reduction para ampliar información).

2.3.2. HISTÉRESIS INVERSA

Muchas reacciones de oxidación producidas sobre el catalizador de oxidación muestran un comportamiento de histéresis regular con una mayor actividad en la fase de extinción o enfriamiento que de encendido o calentamiento. Existen varios efectos físicos y químicos que pueden conducir a esta histéresis (temperatura de light-out < temperatura de light-off), tales como la inercia térmica del catalizador, los

múltiples estados estacionarios que se alcanzan durante la reacción exotérmica y/o una inhibición de la superficie catalítica.

Como aclaración cabe citar que la temperatura de light-off es la temperatura a la que se alcanza el 50% de la conversión durante el calentamiento y la temperatura de light-out es la temperatura a la que se alcanza el 50% de la conversión durante el enfriamiento.

Una de las causas de la histéresis regular es la inhibición de la superficie catalítica. Este fenómeno se observa, por ejemplo, durante la oxidación de CO. La adsorción CO es más activa que la adsorción de O₂ sobre los sitios activos del catalizador. Durante el calentamiento, la superficie catalítica está cubierta por monóxido de carbono. Sin embargo, una vez que se alcanza la temperatura de light-off y el CO adsorbido se oxida, la superficie se cubre con oxígeno. El catalizador cubierto de oxígeno permanece activo a temperaturas inferiores a la temperatura de ignición debido la formación de óxidos de paladio que favorecen el proceso de oxidación. Esto desplaza la temperatura de light-out a temperaturas más bajas observándose una histéresis entre el calentamiento y enfriamiento. [12]

El platino también muestra predisposición a oxidarse. En presencia de NO en la corriente de gases bajo un perfil de temperatura transitoria, la actividad de oxidación de NO durante el calentamiento es mayor que durante el enfriamiento. Este comportamiento es el opuesto a la bien conocida histéresis regular (mayor actividad durante el enfriamiento que durante el calentamiento). De ahí que este efecto se conozca como histéresis inversa.

La histéresis inversa es consecuencia de la oxidación reversible del platino con NO₂ (véase **Eq.2.6**) y la reducción de la superficie de platino con NO (véase **Eq.2.7**). A altas temperaturas el platino se oxida con NO₂ y O₂ y a temperaturas más bajas se reduce de nuevo a su estado inicial. En la actualidad la naturaleza de esta oxidación no es entendida totalmente.

Para una mezcla de CO/NO/O₂ la oxidación inversa se observa tanto para la conversión de NO como CO. Por lo tanto, la presencia de NO_x invierte la histéresis regular de la oxidación de CO, observándose el fenómeno de histéresis inversa. Si el catalizador trabaja bajo estado estacionario durante períodos prolongados de tiempo, la oxidación de CO se aproximaría al valor de oxidación en estado estacionario. El valor de oxidación en condiciones estacionarias es el mismo durante el calentamiento y el enfriamiento. Sin embargo, durante el calentamiento transitorio la oxidación catalítica del platino no es suficientemente rápida para que se alcancen condiciones de equilibrio por lo que el catalizador muestra mayor actividad durante esta fase. [13].



Capítulo 3. DESCRIPCIÓN DE LA INSTALACIÓN EXPERIMENTAL

La variación de un componente de la corriente de gases manteniendo el resto constante es esencial para la calibración de sistemas de post-tratamiento de gases. Esto sólo es posible en un banco de ensayo de gas sintético. Para recoger la mayor parte de datos de este estudio se dispone de un renovado banco de ensayos de gas sintético formado por dos reactores estacionarios y un reactor dinámico. Después del estudio bibliográfico especializado, el segundo paso en la elaboración de este proyecto fin de carrera es el estudio de la instalación experimental y sus componentes como el equipo de análisis con los distintos analizadores, los controladores de flujo, reactores, etc. Un estudio de caracterización técnica será llevado a cabo donde se determinen sus limitaciones y especificaciones técnicas.

3.1. ESQUEMA DE LA PLATAFORMA EXPERIMENTAL

El banco de pruebas se divide en 3 sistemas principales: la planta de gas de sintético, la zona de reactores y la torre de análisis (véase **Figura 3.1**).

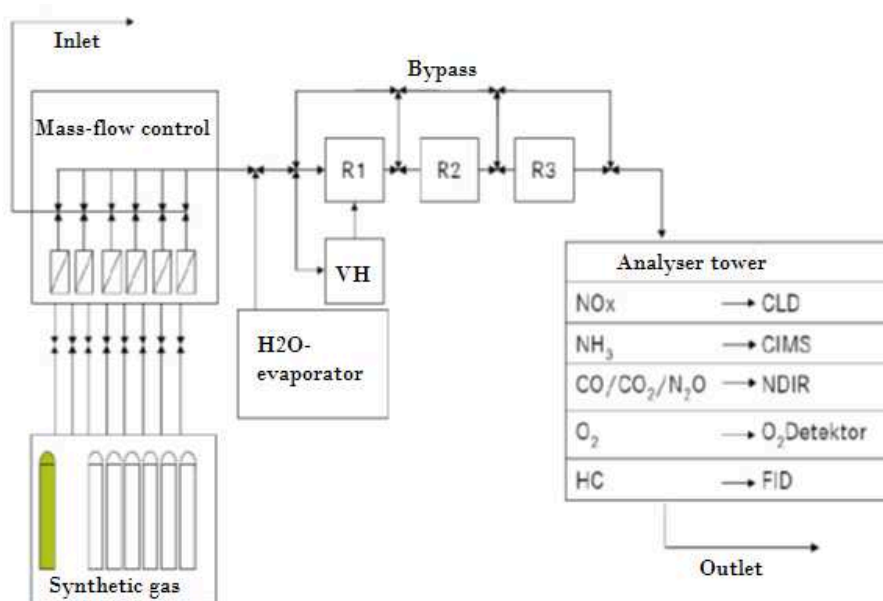


Figura 3.1. Esquema del banco de ensayo de gas sintético

En la planta de gas de sintético, los componentes de la mezcla de gases así como sus concentraciones pueden ser regulados. El sistema consta de 20 reguladores de flujo másico (MFC en inglés Mass Flow Controller) que se controlan desde el software principal de control. Cada regulador es responsable de la dosificación de un componente de la mezcla de gases, el cual debe de ser determinado antes de la secuencia experimental. El regulador más pequeño puede suministrar un caudal máximo de 0.02 l/min, mientras que el más grande suministra un máximo de 20 l/min. En paralelo se realiza la dosificación de vapor de agua mediante un evaporador y una pequeña bomba que regula el caudal de agua líquida introducido en el flujo experimental.

Los gases sintéticos se encuentran almacenados en botellas, generalmente en una disolución con nitrógeno y se suministran a partir de una red de tuberías hasta la planta de ensayo. La composición de las mezcla de gases para cada experimento se recomienda en la guía de calibración. Sin embargo, estas mezclas deberán ser adaptadas a las limitaciones de la planta de gas sintético teniendo en cuenta las concentraciones en la botella que se disponen, el rango de apertura de los controladores y el caudal total de gases que se requiere. Por ello, antes de comenzar los experimentos se estudiará la composición y concentración de las mezclas de gases. Posteriormente, estas concentraciones se programarán en el software de control.

El banco de reactores constituye la parte principal del sistema. Éste consta de 3 reactores con correspondientes bypass, para desviar el flujo e impedir su paso a través del reactor. Los reactores son numerados del 1 al 3. Los reactores 2 y 3 se conocen como reactores estacionarios. Reciben este nombre debido a que el aumento y disminución de la temperatura del reactor es sólo posible de forma gradual. El reactor 1 se conoce como reactor dinámico debido a la posibilidad de lograr cambios abruptos de la temperatura y de la concentración. Para este trabajo sólo se utilizarán el reactor 1 y 3.

Antes de comenzar los ensayos, una descripción técnica de ambos reactores fue llevada a cabo la cual se detalla a continuación (véase **3.2. DESCRIPCIÓN TÉCNICA DEL REACTOR ESTACIONARIO** y **3.3. DESCRIPCIÓN TÉCNICA DEL REACTOR DINÁMICO**). Las muestras catalíticas se acondicionan y se introducen en el interior del reactor, por ello el banco de reactores constituye la parte principal del banco de ensayos. Conocer la temperatura dentro del reactor es esencial para describir el proceso catalítico por ello, se dispone de termopares que controlan la temperatura en puntos estratégicos del reactor. Además de la descripción técnica de los reactores, los resultados procedentes de un proceso de caracterización de la temperatura de los reactores se recoge en la sección **4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS REACTORES**.

En último lugar en la dirección del flujo se encuentra la torre de análisis. Ésta alberga los equipos de medición que miden las concentraciones de los principales componentes de la mezcla de gases aguas abajo del reactor como NH_3 , CO, HCs, NO_x , etc. Para conocer en detalle cada uno de los equipos que componen la torre de análisis y sus características técnicas véase **ANEXO H – MEASUREMENT EQUIPMENT**.

El control total del banco de pruebas como la apertura y cierre de las válvulas, el porcentaje de apertura de los reguladores de flujo, los valores de λ y la temperatura de los reactores se lleva a cabo desde los software de control: MPCControl y XERO. La información procedente de termopares, controladores de flujo y la torre de análisis es recibida por el software donde queda almacenada. Una vez definida la secuencia experimental, será programada en el sistema.

El pre-acondicionamiento de las muestras como son los procesos envejecimiento o desverdizado se realiza en otro banco de ensayos el cual permite alcanzar las temperaturas superiores requeridas en este tipo de pruebas. Una breve descripción de la planta de envejecimiento como sus características técnicas se recoge en el **ANEXO I – CONSTRUCTION OF THE AGING BENCH**.

3.2. DESCRIPCIÓN TÉCNICA DEL REACTOR ESTACIONARIO

El reactor 3 es conocido como reactor estacionario porque permite únicamente cambios graduales de la temperatura en su interior (véase **Figura 3.2**). Lo que significa la imposibilidad de realizar cambios bruscos de temperatura como ocurre en un ciclo de combustión real. El reactor consiste en una pre-cámara cilíndrica en cuyo interior se inserta otra cámara cilíndrica de menor tamaño que alberga la muestra catalítica. Alrededor de la pre-cámara se localiza una resistencia eléctrica cuya función es calentar el reactor.

La cámara cilíndrica que posee una longitud útil de 170mm se introduce verticalmente en el interior de la pre-cámara por la parte superior. Para centralizar el flujo a través del catalizador, un anillo cilíndrico de vidrio de 20mm de longitud se inserta en la parte trasera de la cámara como muestra la **Figura 3.2**. Por lo tanto, su longitud total útil se reduce a 150mm. Para fijar el anillo y la muestra a las paredes de la cámara se utiliza un material aislante que también ayuda a centralizar el flujo. La mezcla de gases entra en el reactor por la parte superior de la pre-cámara. Ésta desciende rodeando la cámara cilíndrica mientras se calienta gracias a la resistencia eléctrica. La mezcla de gases recorre la muestra catalítica desde la parte inferior a la superior. El flujo abandona el cilindro por la parte superior.

Tres termopares controlan la temperatura del reactor. Uno se coloca sobre la pared exterior de la pre-cámara para controlar la temperatura de la resistencia eléctrica y los otros dos miden la temperatura de los gases en el interior del reactor. El primer termopar (color azul en la figura) se sitúa a pocos milímetros de la pared de entrada al catalizador. El segundo (color rojo en la figura) está situado a 5mm de la pared de salida del catalizador y recoge la temperatura aguas abajo de la muestra. La caracterización de la temperatura en el interior del reactor (mínima temperatura, temperatura de control, velocidad de las rampas de temperatura, etc.) se incluye en el apartado de resultados.

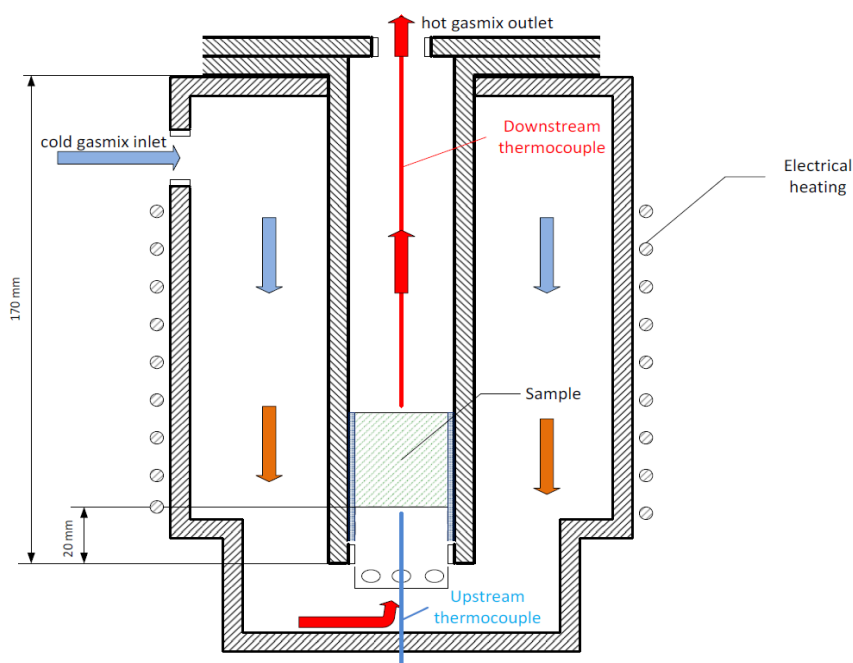


Figura 3.2. Esquema del reactor estacionario

3.3. DESCRIPCIÓN TÉCNICA DEL REACTOR DINÁMICO

La temperatura de los gases de escape en un motor real no es estacionaria. Ésta experimenta cambios bruscos debido a los distintos ciclos del motor, aceleraciones o arranque. El banco de ensayos dispone de un renovado reactor 1 conocido como reactor dinámico. El reactor dinámico tiene la capacidad de reproducir los cambios rápidos de temperatura gracias a la combinación de dos flujos de N_2 , caliente a 850°C y frío a temperatura ambiente. De esta manera, puede reproducirse la temperatura de un ciclo real de conducción.

El reactor dinámico consta de 3 elementos: el bloque del reactor, el módulo regulador de temperatura y el software de control y análisis.

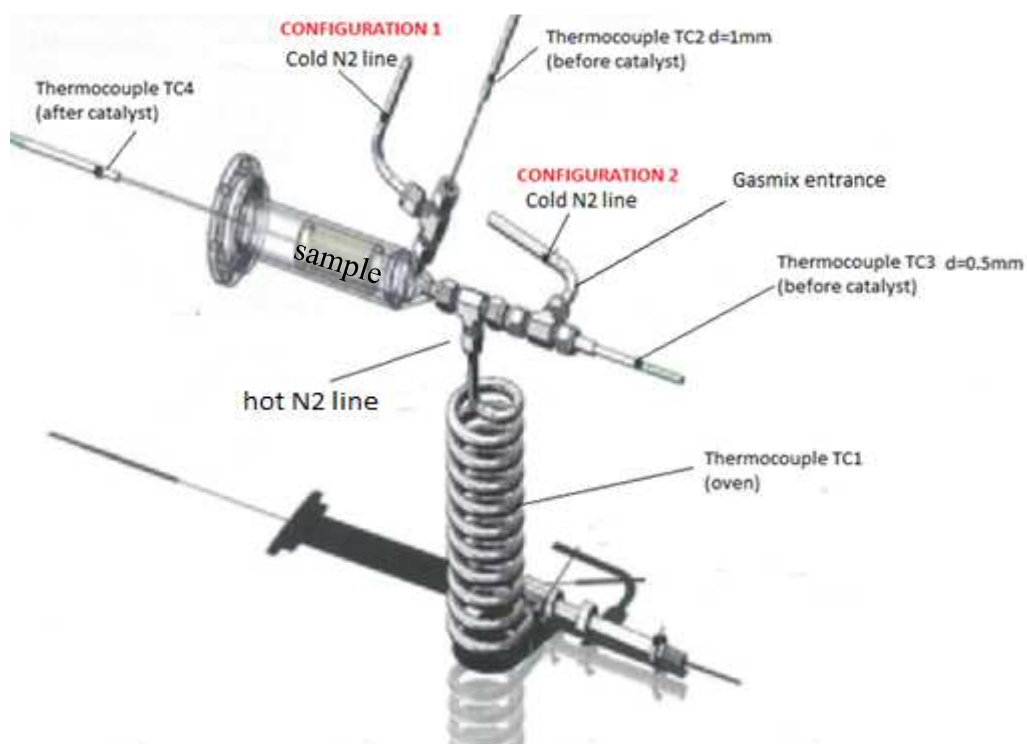


Figura 3.3. Ensamblaje del reactor dinámico y calentador

La **Figura 3.3** muestra la unión del calentador (en la imagen oven) y el reactor. El reactor cilíndrico situado en el lado derecho de la imagen, es la parte principal del sistema donde se introduce horizontalmente la muestra catalítica. Aguas arriba de la muestra catalítica pero todavía en el interior del reactor, se introduce el flujo de N_2 frío. La corriente de nitrógeno caliente se conduce hasta la entrada del reactor a través del calentador donde alcanza la temperatura de 850°C . El calentador consiste en una bobina de acero inoxidable cuyos extremos están conectados a dos electrodos por los cuales circula una alta intensidad de corriente pero de bajo voltaje. De este modo se consiguen altas temperaturas. Aguas arriba de la entrada de nitrógeno caliente se sitúa la entrada de la mezcla de gases. Esta configuración recibe el nombre de configuración 1. La mezcla de gases se mezcla en primer lugar con la corriente caliente de nitrógeno y posteriormente con la corriente fría, ya en el interior del reactor. Otra configuración, conocida como configuración 2 será estudiada durante el proceso de caracterización de temperatura del reactor. El flujo de N_2 frío se introduce al sistema junto con la mezcla de gases aguas arriba de la entrada de N_2 caliente.

De modo que la mezcla de gases se mezcla en primer lugar con el flujo frío de nitrógeno y después con el flujo caliente. El caudal de N_2 frío y caliente se controla mediante dos válvulas, cuya apertura varía en función de la temperatura deseada en cada instante.

El sistema está equipado con 4 termopares para el control de temperatura. El termopar 1 (TC1) se coloca en contacto con la parte central de la pared del calentador para controlar la temperatura del horno. Los otros 3 termopares controlan la distribución de temperatura de la corriente de gases en el interior del reactor.

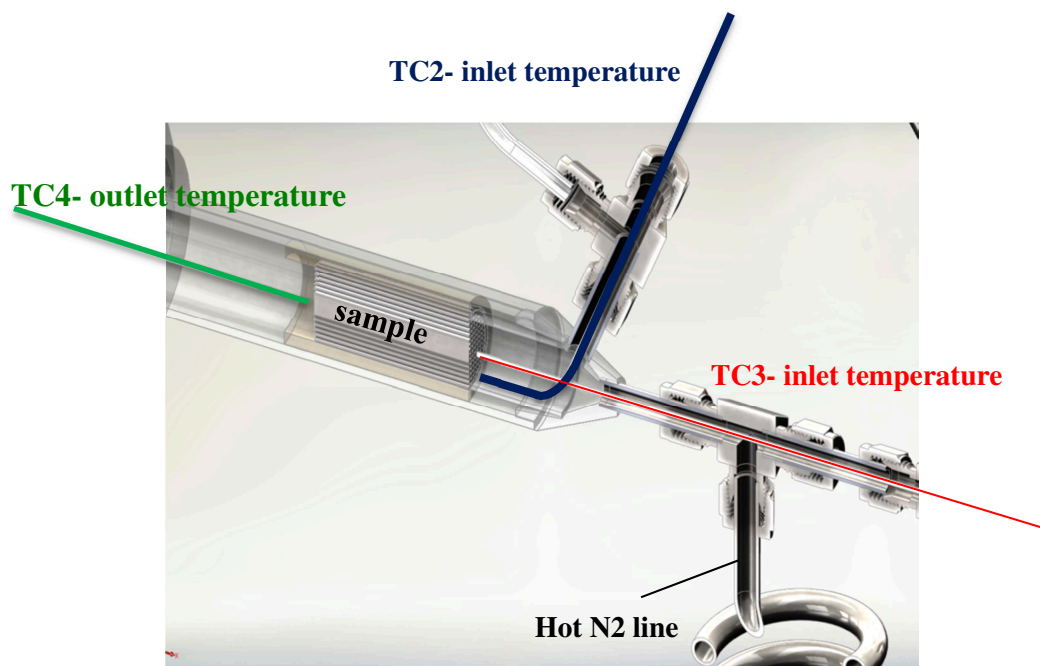


Figura 3.4. Corte del reactor dinámico y representación de los termopares

La **Figura 3.4** muestra un corte del reactor dinámico para conocer la posición exacta de cada termopar. Aguas arriba de la muestra, el reactor está equipado con dos termopares. El termopar 2 (TC2), de diámetro de 2mm, se introduce horizontalmente hasta la pared de entrada de la muestra catalítica, sin tocarla. Debido a la estructura del reactor, TC2 no está centrado radialmente por lo que se encuentra en contacto con la pared del reactor. El termopar 3 (TC3) de diámetro 0.5mm se sitúa a pocos milímetros enfrente de la muestra catalítica y centrado radialmente en el interior del reactor. Debido a su posición estratégica, se define como controlador de temperatura. Finalmente, el termopar 4 (TC4) se centra radialmente en el interior de reactor, inmediatamente aguas abajo de la muestra catalítica.

El módulo de regulación recoge la información procedente de los termopares. El dispositivo compara la temperatura instantánea proporcionada por el termopar de control (TC3) con el valor de referencia. Por medio de un controlador PID se regula la apertura de las válvulas de las líneas de nitrógeno frío y caliente. [14]

Capítulo 4. METODOLOGÍA, RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS REACTORES

El primer paso experimental en este estudio es la caracterización de la temperatura del reactor estacionario y dinámico para establecer sus especificaciones y limitaciones técnicas. La distribución de temperatura en el interior del reactor es de gran importancia para describir el comportamiento del catalizador durante el desarrollo de los diferentes experimentos. Por lo tanto, el control y conocimiento de la temperatura en puntos estratégicos del reactor y de la mezcla de gases puede ser esencial para conocer lo que ocurre en el interior de la muestra catalítica en cada momento. Durante el proceso de caracterización se definirán la pendiente máxima de las rampas de temperatura durante el calentamiento y enfriamiento, temperatura mínima de trabajo de los reactores y la posibilidad de realizar cambios bruscos de temperatura en el reactor dinámico entre otros. Los pasos seguidos en proceso de caracterización del reactor estacionario se recogen en el **ANEXO J – CHARACTERIZATION OF THE STEADY STATE REACTOR**. Por otro lado, el proceso de caracterización del reactor dinámico se detalla en el **ANEXO K – CHARACTERIZATION OF THE DYNAMIC REACTOR**.

Analizando la información procedente de las pruebas de caracterización del reactor estacionario (véase **ANEXO J – CHARACTERIZATION OF THE STEADY STATE REACTOR**) se pueden establecer algunas afirmaciones:

- T15 (temperatura de los gases a la entrada de la muestra catalítica) se usará en la mayor parte de los experimentos como representación de la temperatura media del catalizador. Sólo en los experimentos que se requiera se utilizará T16 (temperatura a los gases a la salida de la muestra catalítica), especificando las razones.
- La máxima pendiente de la rampa temperatura durante el calentamiento será fijada a 15K/min y a 8K/min durante el enfriamiento.
- Ambas temperaturas, T3 (temperatura del reactor) y T15, pueden usarse como temperaturas de control. Si se usa T15, el offset de temperatura entre el valor de referencia y la temperatura T15 (entrada al catalizador) desaparece. En cambio si T3 se usa como controlador, el offset de temperatura se debe tener en cuenta.
- Antes de usar un nuevo termopar como controlador, los parámetros de control deben ser ajustados.

Tras el análisis de los resultados procedentes de la caracterización del reactor dinámico (véase **ANEXO K – CHARACTERIZATION OF THE DYNAMIC REACTOR**) se establecen algunas afirmaciones:

- El comportamiento dinámico de la temperatura es posible. La temperatura TC3 (temperatura de los gases a la entrada de la muestra catalítica) muestra una rápida respuesta frente cambios de temperatura. Por lo tanto, la temperatura TC3 funciona correctamente como temperatura de control y los cambios dinámicos son posibles. Fuertes diferencias de temperatura se observan entre las posiciones de los tres termopares en el interior del reactor. Esto indica que la mezcla de N₂ caliente-frío no es homogénea. La introducción de un obstaculizador en el interior del reactor para crear mayor turbulencia mejora la mezcla de N₂ caliente-frío, pero sólo durante la configuración 1

(Véase **ANEXO I - DYNAMIC REACTOR**). La nueva configuración 2 no ha mejorado la mezcla de N_2 caliente-frío como se esperaba.

- La distribución de temperaturas en el interior del reactor no muestra reproducibilidad en los resultados.
- Problemática adicional:
 - Para la configuración 1, la mezcla de gases se encuentra con un punto caliente a 850°C que influirá en el ratio NO_2/NO_x y puede causar la oxidación de NH_3 . Como se explica en el **ANEXO F – SCR OPERATIONS**, a altas temperaturas NO_2 se descompone en NO para alcanzar el equilibrio termodinámico.
 - Cenizas procedentes del calentamiento eléctrico se encontraron en el interior del reactor y catalizador durante las primeras pruebas.
 - La estructura del reactor dinámico con una sola pared simple presenta condiciones de trabajo no adiabáticas.

Considerando todos los puntos anteriores, el diseño actual del reactor dinámico no es adecuado para los modelos de calibración y validación, donde los experimentos cinéticos requieren un control preciso de la temperatura.

Después del análisis de los resultados experimentales, el Dr. Stefan Schöffel realizó la simulación de la mezcla de N_2 dentro del reactor dinámico suponiendo una temperatura del flujo de N_2 frío de 25°C y una temperatura del flujo caliente de 850°C . El caudal de N_2 se fijó a 15 l/min (de los cuales un 50% de N_2 frío y un 50% de N_2 caliente). Los resultados de la simulación apoyan las conclusiones experimentales acerca del comportamiento laminar de la mezcla de N_2 en el interior del reactor (véase la **Figura 4.1**).

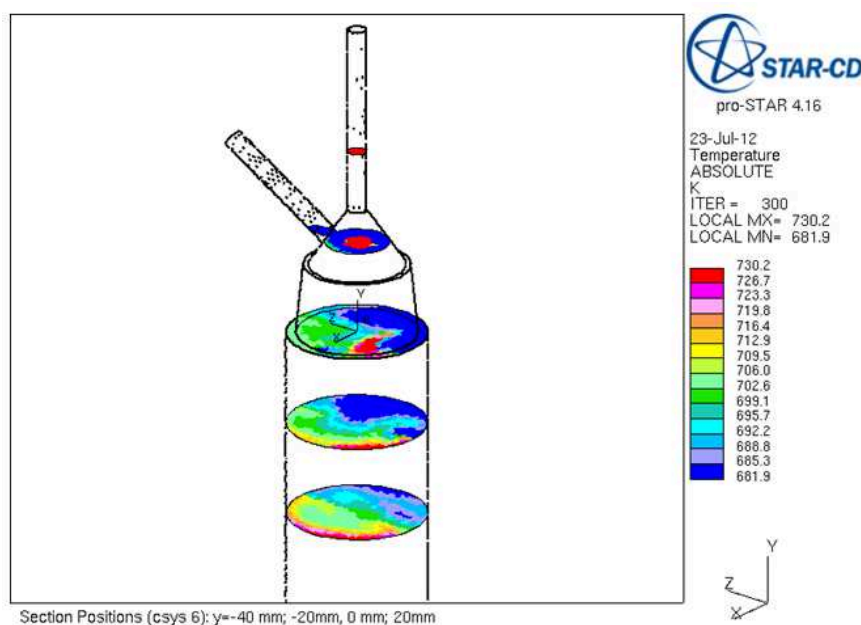


Figura 4.1. Simulación de la mezcla de N_2 caliente-frío en el interior del catalizador dinámico realizada por el Dr. Stefan Schöffel

4.2. REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA

Numerosas reacciones se producen en el interior del catalizador SCR, y por tanto, un gran número de parámetros deben determinarse. Para ello se desarrolló un conjunto estándar de experimentos que permiten estudiar con independencia cada una de las reacciones químicas que se producen sobre la superficie catalítica. Sin embargo, el conjunto de experimentos pueden llevarse a cabo de diferentes maneras, afectando a la calidad de los resultados y al tiempo necesario.

Consejo para conseguir una correcta obtención de los datos:

1. El flujo de gas en bypass debería ser medido al comenzar y finalizar cada experimento.
2. La temperatura debe medirse inmediatamente antes y después del catalizador.
3. Se debe elegir una velocidad espacial representativa, ej. 60000 h^{-1} . La variación de la velocidad espacial no es necesaria porque no influye en la velocidad de reacción.
4. Los experimentos ideales deberían ser completamente adiabáticos e isotérmicos para sean fácilmente reproducibles en la simulación. [15]

Tres muestras procedentes del mismo convertidor catalítico SCR de una serie de vehículos de pasajeros se extraen y acondicionan para ser usadas a largo de todo el estudio siguiendo los pasos explicados en **ANEXO N – SAMPLE DEFINITION**. La tecnología del catalizador SCR usada en este trabajo se compone de zeolitas intercambiadas con Cu (600 cpsi y 5 mil). Todas las muestras poseen un diámetro de 20mm y una longitud 31mm.

Sobre cada muestra se realiza un proceso de acondicionamiento hidrotermal distinto. A la muestra de referencia se le aplica un envejecimiento hidrotermal utilizando aire sintético con una concentración de agua de aprox. 10%, a 750°C durante 2h ($2\text{h}@750^{\circ}\text{C}$). La segunda muestra se somete a envejecimiento hidrotermal con aire sintético (10% H_2O) a 600°C durante 2h ($2\text{h}@600^{\circ}\text{C}$). Debido a la baja temperatura y al reducido tiempo de exposición, este tipo de envejecimiento se conoce como desverdización. El desverdizado consiste en un pre-tratamiento del catalizador a baja temperatura y corta exposición para asegurar la estabilización de los componentes del catalizador y el correcto funcionamiento de la muestra catalítica durante el proceso experimental. Por último, la tercera muestra se envejece mediante una corriente de aire sintético (10% H_2O) a 825°C durante 4h ($4\text{h}@825^{\circ}\text{C}$).

4.2.1. ADSORCIÓN/ DESORCIÓN DE NH_3

Los primeros experimentos se llevan a cabo para caracterizar el comportamiento de adsorción y desorción de amoníaco a 100°C , 150°C , 200°C y 250°C . La velocidad espacial se mantiene constante a 60000h^{-1} . La mezcla de gases que recorre el catalizador, de acuerdo con la **Tabla 4.1**, consta de 500 ppm de NH_3 , 10% H_2O y el resto N_2 hasta conseguir la velocidad espacial deseada. Para determinar la influencia de la concentración inicial de NH_3 sobre la adsorción, el experimento a 150°C se realizará dos veces. El primero con 500ppm NH_3 . Para el segundo experimento la concentración de amoníaco se aumentará hasta 2000ppm manteniendo el resto de condiciones constantes. La secuencia experimental se define a continuación:

1. En primer lugar el reactor se calienta hasta 550°C con una pendiente de 15K/min (la máxima pendiente posible en el reactor estacionario) mientras que se alimenta con N₂. El NH₃ almacenado en el catalizador se libera consiguiendo que la muestra catalítica se vacíe antes del inicio del experimento. La temperatura se mantiene constante a 550°C durante 300s.
2. A continuación el reactor se enfría hasta la temperatura experimental. Cuando se alcanza la temperatura, se alimenta con la mezcla de gases durante 2000s a temperatura constante. El amoníaco es adsorbido en la superficie de la muestra hasta que se satura.
3. Después del tiempo de adsorción, se vuelve a alimentar con N₂ durante 1000s manteniendo la temperatura constante. El amoníaco adsorbido físicamente se libera. Esta fase se conoce como desorción de shut-off.
4. Finalmente, el catalizador se calienta hasta 500°C con una pendiente de 15K/min mientras se mantiene la alimentación de N₂ seco. El NH₃ adsorbido químicamente se libera. Esta fase de desorción se conoce como TPD (en inglés Temperature Programmed Desorption).

Temperatura		NO	NO ₂	NOx	NO ₂ /NOx	NH ₃	alpha	H ₂ O	O ₂
°C		ppm	ppm	ppm	[-]	ppm	[-]	%	%
100		0	0	0	-	500	-	10	0
150		0	0	0	-	500	-	10	0
150		0	0	0	-	2000	-	10	0
200		0	0	0	-	500	-	10	0
250		0	0	0	-	500	-	10	0

Tabla 4.1. Componentes de la mezcla de gases durante los experimentos de adsorción y desorción de NH₃

La **Figura 4.2** muestra la concentración de NH₃ frente al tiempo durante el experimento de adsorción/desorción de NH₃ a 150°C con 10% H₂O después del envejecimiento hidrotérmico durante 2 horas a 750°C (2h@750°C). La duración de la fase de adsorción depende de la temperatura. A 250°C y 200°C, el tiempo de adsorción se fija a 2000s, a 150°C se requieren 2200s y a 100°C son 2500s. Después el tiempo de adsorción, la alimentación de NH₃ se detiene y tiene lugar la desorción de shut-off a temperatura constante. Durante esta etapa el amoníaco débilmente adsorbido (fisisorción) se libera. A 4000s se inicia la rampa de temperatura y TPD tiene lugar. Dos picos de amoníaco se puede observar debido a la superposición de dos regímenes distintos de desorción (quimisorción). El primero pertenece a la desorción del NH₃ débilmente adsorbido y el segundo a la desorción de NH₃ más fuertemente adsorbido.

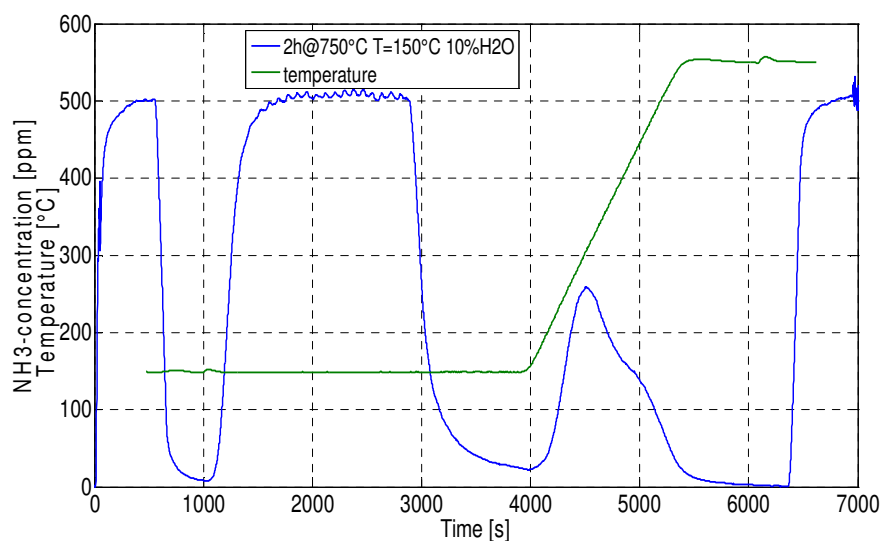


Figura 4.2. Adsorción/desorción de NH_3 a 150°C con 10% H_2O después del envejecimiento a $2\text{h}@750^\circ\text{C}$

La cantidad de NH_3 almacenado durante la adsorción y liberado después durante la desorción de shut-off y TPD se puede determinar por el balance de masa. Teóricamente, la cantidad total de NH_3 liberado debe coincidir con la cantidad adsorbida. En la práctica, sin embargo, esto no es el caso. La razón es que el equilibrio incluye también la adsorción de NH_3 en las paredes de las tuberías de la planta y en las líneas de los analizadores de gas, por ello la adsorción y desorción se comportan de manera diferente.

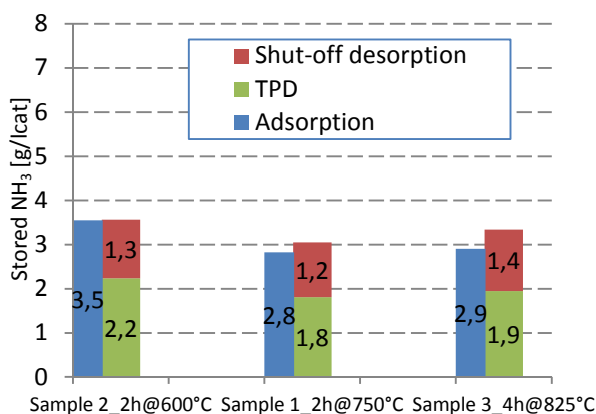


Figura 4.3. Comparación de la capacidad de almacenaje de NH_3 a 150°C con 10% H_2O después del envejecimiento a $2\text{h}@600^\circ\text{C}$, $2\text{h}@750^\circ\text{C}$ y $4\text{h}@825^\circ\text{C}$

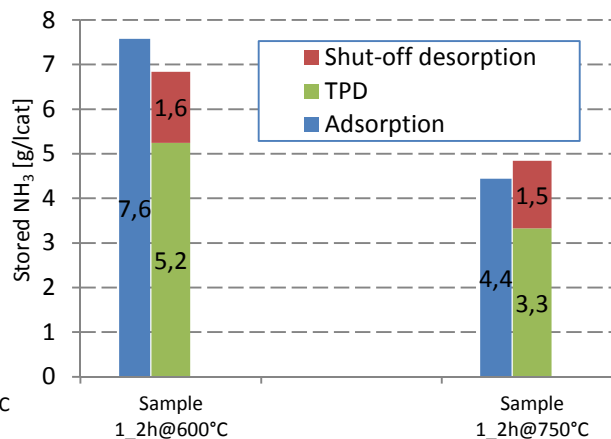


Figura 4.4. Comparación de la capacidad de almacenaje de NH_3 a 150°C con 0% H_2O después del envejecimiento a $2\text{h}@600^\circ\text{C}$ y $2\text{h}@750^\circ\text{C}$

La **Figura 4.3** compara la cantidad de NH_3 adsorbido y desorbido a 150°C con 10% H_2O después de cada envejecimiento, mientras que la **Figura 4.4** muestra la misma comparación con 0% H_2O . En ambas figuras se observa la influencia negativa del envejecimiento sobre la capacidad de almacenamiento de NH_3 y TPD (Temperature Programmed Desorption) mientras que la desorción de shut-off no se ve afectada. Como se explica en la sección AMMONIA STORAGE del **ANEXO F – SCR OPERATIONS** tanto el tiempo como la

temperatura de envejecimiento presentan una influencia negativa sobre la capacidad de almacenaje del catalizador. Comparando los dos gráficos, se puede observar que el efecto negativo del envejecimiento es más significativo en ausencia de agua que con 10% H₂O. La adsorción después del envejecimiento a 2h@750°C sin agua es un 40% menor que después de desverdizado, mientras que con 10% H₂O la capacidad de adsorción disminuye sólo aprox. un 20%.

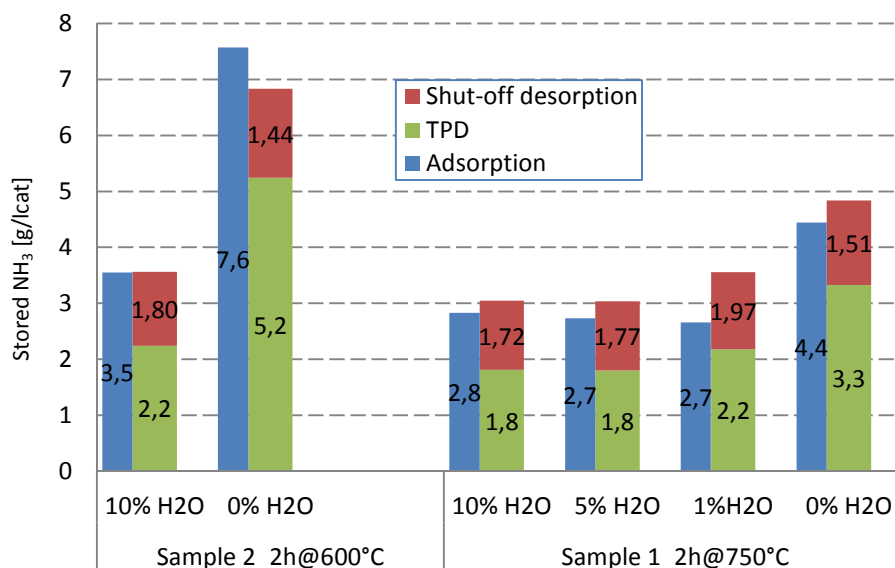


Figura 4.5. Comparación de la capacidad de almacenaje de NH₃ a 150°C con 10%, 5%, 1% y 0% H₂O después de envejecimiento a 2h@750°C y con 0% y 10% H₂O después del envejecimiento a 2h@600°C

La presencia de agua ejerce una influencia negativa sobre la capacidad de adsorción de NH₃ y TPD después de desverdizado a 2h@600°C y del envejecimiento a 2h@750°C, como se observa en la **Figura 4.5**. Después del desverdizado la capacidad de almacenaje se reduce en más de un 50% en presencia de agua (10% H₂O) mientras que después del envejecimiento la capacidad de almacenaje se reduce sólo aprox. un 35%. Por tanto, se puede determinar que el efecto negativo del agua sobre la capacidad de almacenaje es menor después del envejecimiento que del desverdizado. Por otro lado, se observa que la influencia negativa del agua ya es considerable a bajas concentraciones de agua, a 1% y 5% H₂O.

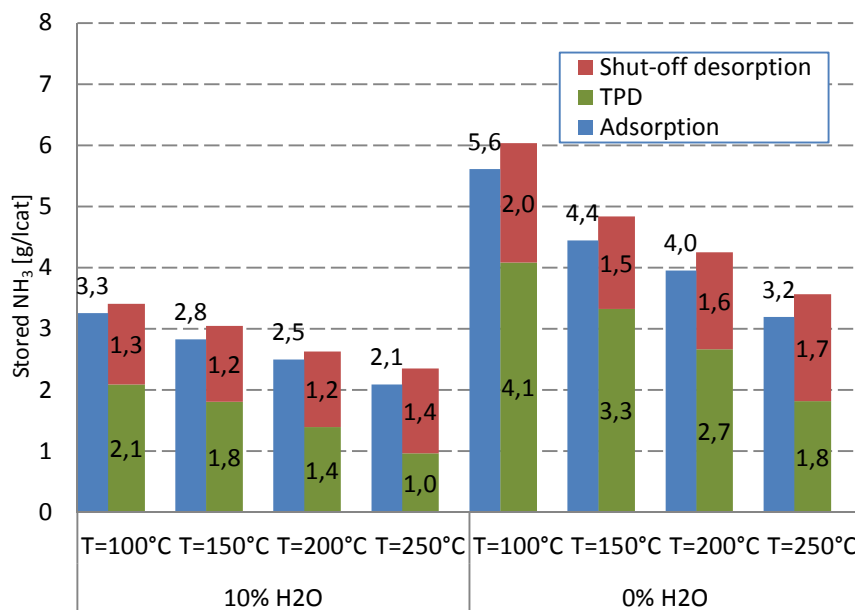


Figura 4.6. Comparación de la capacidad de almacenaje de NH_3 a 100°C, 150°C, 200°C y 250°C con 10% y 0% H_2O después del envejecimiento a 2h@750°C

La **Figura 4.6** muestra la capacidad de almacenaje de NH_3 a diferentes temperaturas con 10% y 0% H_2O después del envejecimiento a 2h@750°C. El efecto negativo de temperatura sobre la adsorción y TPD es claramente visible y es mayor en ausencia de agua. La capacidad de almacenaje a 250°C disminuye aprox. 36% a 10% H_2O y 43% a 0% H_2O con respecto a la misma capacidad a 100°C.

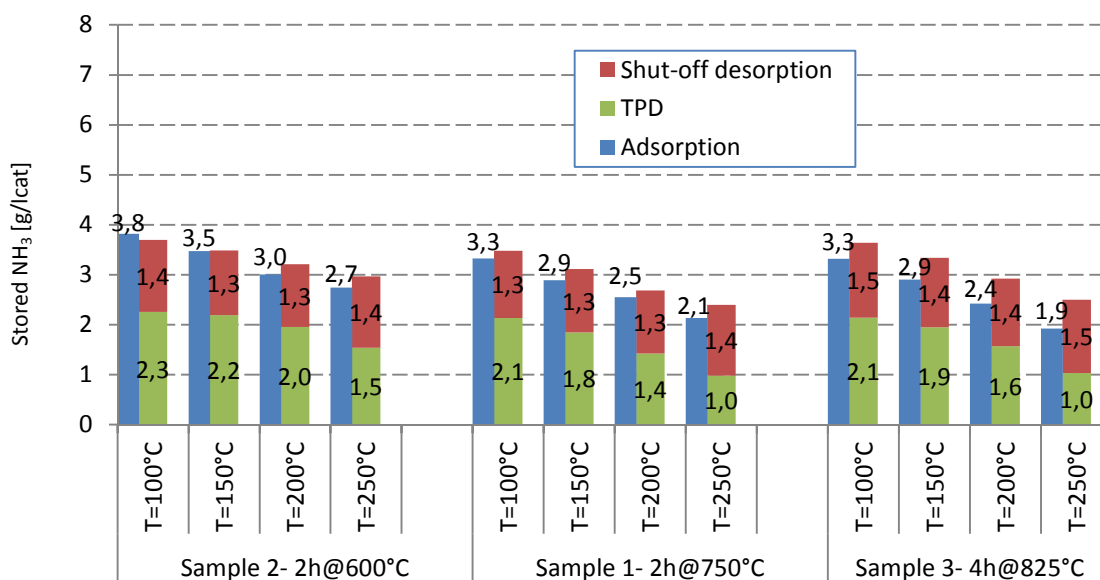


Figura 4.7. Comparación de la capacidad de almacenaje de NH_3 a 100°C, 150°C, 200°C y 250°C después del envejecimiento a 2h@600°C, 2h@750°C y 4h@825°C con 10% H_2O

En la **Figura 4.7** se observa la influencia negativa de la temperatura sobre la adsorción de NH_3 y TPD con 10% H_2O después de cada condición de envejecimiento. La capacidad de almacenaje cuando la temperatura aumenta de 100°C a 250°C disminuye un 28% después de desverdizado, un 36% después de

envejecimiento a 2h@750°C y un 42% después de envejecimiento a 4h@825°C. Por lo tanto, se puede afirmar que la influencia negativa de la temperatura después del envejecimiento es mayor que después desverdizado y aumenta a medida que aumenta la temperatura y tiempo de envejecimiento. La razón de esto se explica a continuación.

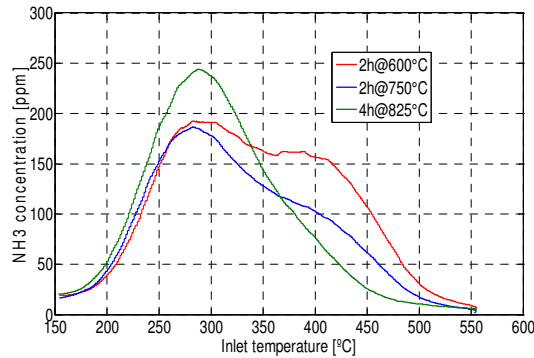


Figura 4.8. Comparación de TPD a 150°C con 10% H₂O después del envejecimiento a 2h@600°C, 2h@750°C y 4h@825°C

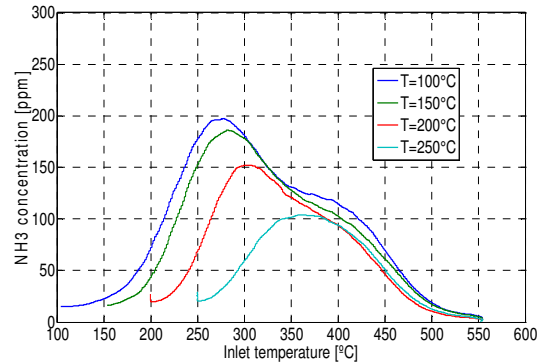


Figura 4.9. Comparación de TPD a 100°C, 150°C, 200°C y 250°C con 10% H₂O después del envejecimiento a 2h@750°C

La **Figura 4.8** muestra la desorción a temperatura programada (TPD) después de cada condición de envejecimiento. Después de desverdizado se observa la superposición de dos picos de NH₃ como consecuencia de la liberación del NH₃ quimisorbido débil y fuertemente respectivamente. Después del envejecimiento a 2h@750°C el segundo pico disminuye, llegando a desaparecer completamente después del envejecimiento a 4h@825°C. Lo que significa que el envejecimiento afecta principalmente a la quimisorción fuerte. Para la muestra envejecida a 4h@825°C, el primer pico de desorción aumenta con respecto a la muestra desverdizada. Esto explica por qué la influencia negativa de la temperatura, por ejemplo, en la **Figura 4.7**, es más pronunciada después de este envejecimiento. La **Figura 4.9** muestra la TPD con 10% H₂O después del envejecimiento a 2h@750°C para cada temperatura. Por encima de 200°C, el primer pico desaparece. La quimisorción débil de NH₃ disminuye a medida que la temperatura aumenta.

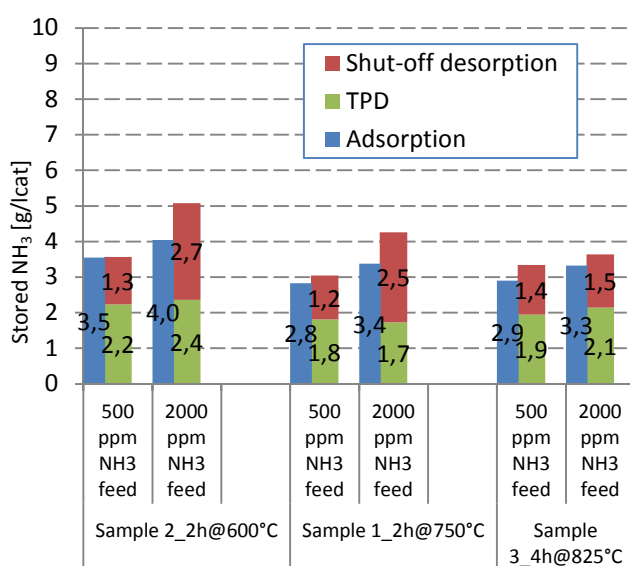


Figura 4.10. Comparación de la capacidad de almacenaje de NH₃ alimentando 500ppm NH₃ y 2000ppm NH₃ con 10% H₂O

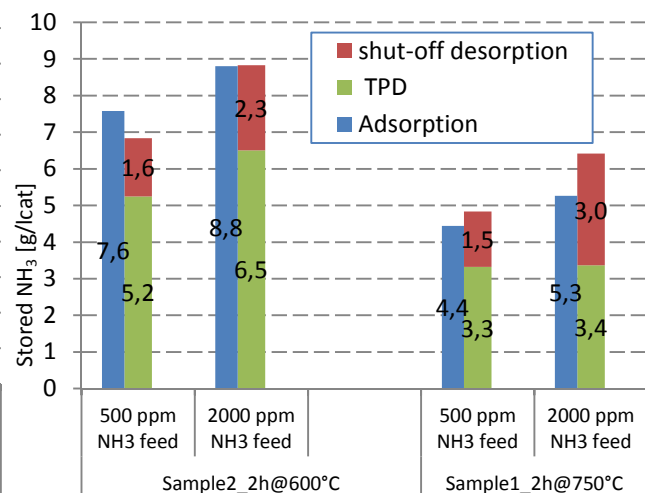


Figura 4.11. Comparación de la capacidad de almacenaje de NH₃ alimentando 500ppm NH₃ y 2000ppm NH₃ con 0% H₂O

Por último, se compara la influencia de la concentración inicial de NH_3 sobre la capacidad de almacenaje de amoníaco con agua y sin agua después de cada envejecimiento (véase la **Figura 4.10** y la **Figura 4.11**). El aumento en la concentración inicial de NH_3 tiene una influencia positiva en la capacidad de almacenaje del catalizador y desorción de shut-off (fisisorción) después de cada envejecimiento. Sin embargo, no existe ninguna influencia adicional sobre la desorción a temperatura programada, TPD. Este efecto también se observa en ausencia de agua, excepto para la muestra 2 después de desverdizado. Parece que el nivel de NH_3 sólo afecta a la adsorción física.

4.2.2. OXIDACIÓN DE NO

El experimento de oxidación de NO se realiza dos veces con diferentes ratios NO_2/NO_x . La mezcla de gases consiste en 500ppm NO_x , 10% O_2 , H_2O y el resto N_2 . El primer test se lleva a cabo con un ratio NO_2/NO_x del 0% y en el segundo del 25%. El experimento sigue la siguiente secuencia:

1. En primer lugar el reactor se calienta hasta 550°C (como en los experimentos de adsorción y desorción de NH_3) para garantizar la eliminación del amoníaco almacenado en la superficie del catalizador antes de comenzar el experimento.
2. El reactor se enfría hasta 150°C . Cuando la temperatura es estable se alimenta con la mezcla de gases.
3. Finalmente el reactor se calienta hasta 500°C con una rampa de temperatura lenta de $5\text{K}/\text{min}$, manteniendo la alimentación del paso 2.

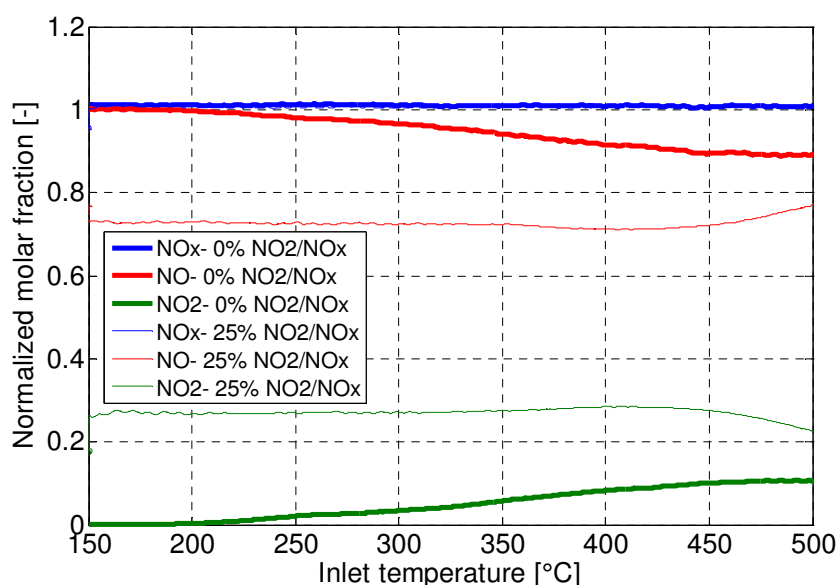


Figura 4.12. Comparación de la oxidación de NO con 0% y 25% NO_2/NO_x y con 10% H_2O después del envejecimiento a $2\text{h}@750^\circ\text{C}$

Por un lado, la oxidación de NO tiene lugar a temperaturas superiores a 200°C para la mezcla a 0% NO_2/NO_x (véase la **Figura 4.12**). Sin embargo, la máxima formación de NO_2 es sólo del 10%. Por otro lado, para la mezcla a 25% NO_2/NO_x la oxidación de NO apenas se aprecia. Sólo una insignificante oxidación puede observarse en torno a 425°C . A temperaturas por encima de 450°C comienza la descomposición de NO_2 .

debido al equilibrio termodinámico. En conclusión, el aumento del ratio NO_2/NO_x tiene una influencia negativa sobre la oxidación de NO.

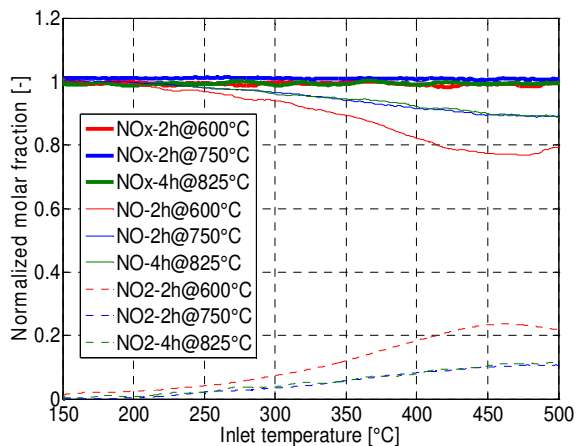


Figura 4.13. Comparación de la oxidación de NO con 10% H_2O después del envejecimiento a 2h@600°C, 2h@750°C y 4h@825°C. Alimentación: 500ppm NO, 10% O_2 , N_2 balance

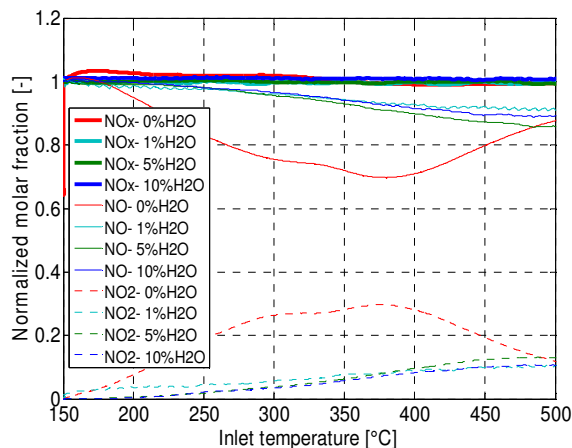


Figura 4.14. Comparación de la oxidación de NO con 0%, 1%, 5% y 10% H_2O después del envejecimiento a 2h@750°C. Alimentación: 500ppm NO, 10% O_2 , N_2 balance

La influencia negativa del envejecimiento con respecto al desverdizado sobre la oxidación de NO se muestra en la **Figura 4.13**. Sin embargo, al incrementar la temperatura y tiempo de envejecimiento no se observa ningún efecto adicional sobre la oxidación de NO. La conversión de NO después de desverdizado es mayor del 20%. En la **Figura 4.14** se observa la influencia negativa del agua sobre la oxidación de NO, incluso ya a bajas concentraciones. A partir de 1% H_2O la influencia negativa del agua es ya significativa.

4.2.3. OXIDACIÓN DE NH_3

El experimento de oxidación de NH_3 se realiza a una velocidad espacial de 60000h^{-1} con una mezcla de gases formada por 500 ppm de NH_3 , 10% O_2 , H_2O y el resto N_2 . Los pasos seguidos en el desarrollo de este experimento se explican a continuación:

1. En primer lugar, se calienta el reactor hasta 550°C para eliminar el resto de amoníaco que pueda quedar almacenado sobre la superficie del catalizador.
2. A continuación el reactor se enfría a 150°C. Cuando la temperatura se alcanza, se alimenta con la mezcla de gases durante 1000s manteniendo la temperatura constante. Durante este período, el amoníaco es adsorbido por el catalizador.
3. Por último, el reactor se calienta hasta 550°C con una rampa de temperatura de pendiente 5K/min.

El experimento se repite con 10% H_2O después del envejecimiento a 2h@600°C, 2h@750°C y 4h@825°C. Además, los resultados de un experimento de oxidación de NH_3 procedente de otro banco de pruebas, sobre la misma muestra catalítica y después del envejecimiento a 12h@750°C se incluyen aquí con el fin de observar con mayor claridad la influencia del envejecimiento. La influencia del agua se puede observar gracias a la comparación de los experimentos de oxidación a 10% y 0% H_2O después del envejecimiento a 2h@750°C.

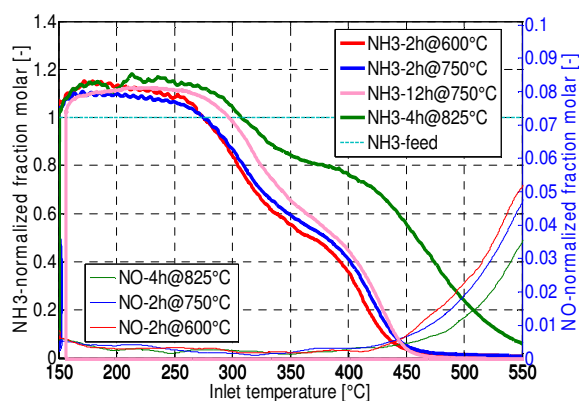


Figura 4.15. Comparación de la oxidación de la NH_3 con 10% H_2O después del envejecimiento a 2h@600°C, 2h@750°C, 12h@750°C y 4h@825°C

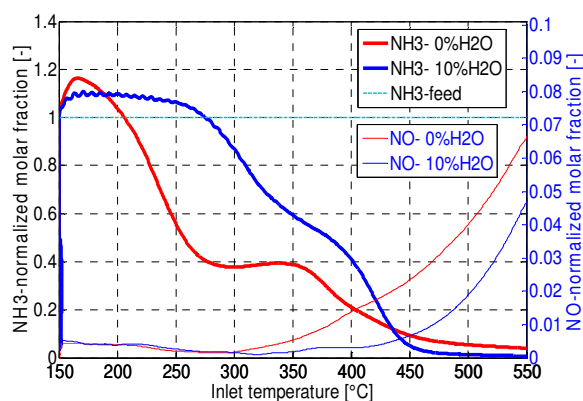
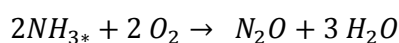


Figura 4.16. Comparación de la oxidación de la NH_3 con 0% H_2O y 10% H_2O después del envejecimiento a 2h@750°C

La **Figura 4.15** muestra la oxidación de NH_3 después de cada envejecimiento. A 150°C antes de iniciar la rampa de temperatura, el catalizador se encuentra totalmente saturado con NH_3 después de cada envejecimiento. Cuando la rampa de temperatura comienza, el amoníaco adsorbido se libera, lo que provoca que la concentración de amoníaco tras el catalizador sea mayor que la alimentada. La oxidación de NH_3 con oxígeno para dar N_2 y H_2O comienza a temperaturas superiores a 200°C (**Eq. 0.29**). Esta oxidación se ve influenciada negativamente por el envejecimiento y su actividad disminuye a medida que la temperatura y tiempo de envejecimiento aumentan. A temperaturas superiores a 400°C se puede observar la formación de NO (ver **Eq. 0.30**). La máxima concentración de NO a 550°C es de aprox. un 5% de la concentración inicial de NH_3 . La formación de NO disminuye a medida que la temperatura o tiempo de exposición al envejecimiento aumentan. Aunque la formación de N_2O es insignificante, con un máximo en torno al 1% del NH_3 alimentado, una tendencia ascendente se puede observar a medida que aumenta la temperatura. Por lo tanto, se puede afirmar que la reacción de acuerdo con **Eq. 4.1** también tiene lugar a altas temperaturas.

La **Figura 4.16** muestra la oxidación de NH_3 con 0% y 10% H_2O . El agua muestra una influencia negativa sobre la oxidación de amoníaco. Se puede observar también la formación de NO con 0% H_2O a temperaturas superiores a 300°C. La formación de este componente en ausencia de agua es mayor que con 10% H_2O .



Eq. 4.1

4.2.4. DESCOMPOSICIÓN DE N_2O

Tres experimentos a una velocidad espacial constante de 60000h^{-1} se llevan a cabo para determinar la descomposición de N_2O en el interior del catalizador SCR y la influencia del NH_3 y NOx sobre su velocidad de reacción. La mezcla de gases para cada experimento se describe en la **Tabla 4.2**. La temperatura se aumenta mediante escalones de temperatura a 250°C, 300°C, 400°C, 450°C y 550°C. Tras alcanzar cada temperatura, se mantiene constante hasta que se estabiliza. La secuencia de cada experimento simple es la siguiente:

1. El reactor se calienta hasta 550°C mientras que se alimenta N₂ seco para asegurar que se libera el NH₃ adsorbido y que el catalizador se encuentra vacío antes de iniciar el experimento.
2. El reactor se enfría hasta la temperatura experimental. Tras alcanzar la temperatura, se alimenta con la mezcla de gases. El experimento con N₂O+NH₃ necesita más tiempo de procesamiento, tanto para la adsorción del amoníaco al inicio del experimento como para estabilizar la desorción de amoníaco tras cada escalón de temperatura.
3. Tras alcanzar el equilibrio, la temperatura se aumenta.

Descripción	NO	NO ₂	NO _x	NO ₂ /NO _x	N ₂ O	NH ₃	alpha	H ₂ O	O ₂
	ppm	ppm	ppm	[-]	ppm	ppm	[-]	%	%
N ₂ O only	0	0	0	-	200	0	-	10	10
N ₂ O + NO _x	200	0	200	-	200	0	-	10	10
N ₂ O + NH ₃	0	0	0	-	200	200	-	10	10

Tabla 4.2. Composición de la mezcla de gases para los experimentos de descomposición de N₂O

La **Figura 4.17** muestra la concentración de N₂O aguas abajo del reactor para los tres experimentos. La descomposición de N₂O comienza a temperaturas superiores a 400°C y aumenta a medida que la temperatura aumenta. La conversión máxima a 550°C es aprox. un 20%. A diferencia de los resultados obtenidos por la universidad de Milán sobre catalizadores SCR compuestos de zeolitas intercambiadas con Fe [16], sobre catalizadores SCR compuestos de zeolitas intercambiadas con Cu (catalizador utilizado durante este estudio) la presencia de NO_x y NH₃ no muestran ninguna influencia adicional sobre la velocidad de reacción de descomposición de N₂O.

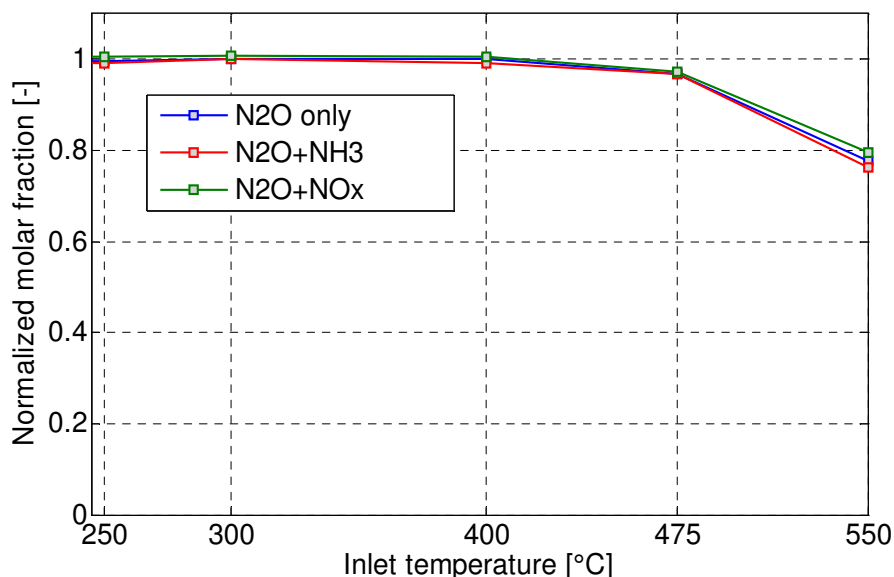


Figura 4.17. Comparación de la descomposición de N₂O con N₂O, N₂O+NO_x y N₂O+NH₃ en la mezcla de gases después del envejecimiento a 2h@750°C

4.2.5. REDUCCIÓN DE NO_x CON NH₃

Para estudiar de la conversión de NO_x (DeNO_x) sobre los catalizadores SCR, existen cuatro alternativas distintas en el procedimiento: la alternativa 1 basada en el concepto de escalonamiento de la alimentación (véase la **Figura 4.18**), la alternativa 2 fundamentada en el concepto de escalonamiento del ratio NO₂/NO_x (véase la **Figura 4.19**), la alternativa 3 basada en el concepto de rampa de temperatura (véase la **Figura 4.20**) y la alternativa 4 apoyada en el concepto de escalonamiento de temperatura (véase la **Figura 4.21**). Durante la alternativa 3 y 4, la concentración se mantiene constante y se varía la temperatura. Sin embargo, la alternativa 3 se lleva a cabo con una rampa de temperatura, que permite alcanzar condiciones quasi estacionarias en torno a los puntos de trabajo, a diferencia del resto de alternativas donde los puntos de trabajo se recogen bajo condiciones estacionarias. Por lo tanto, la alternativa 3 se descarta para este estudio y sólo los procesos 1, 2 y 4 se llevarán a cabo.

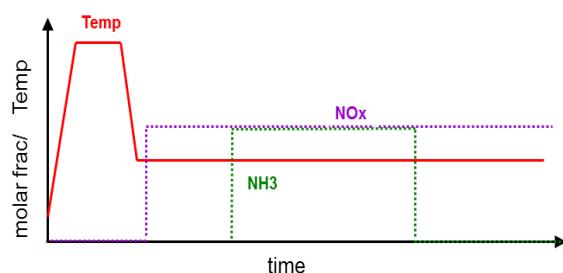


Figura 4.18. Gráfica esquemática para el proceso experimental básico de la alternativa 1 de DeNO_x

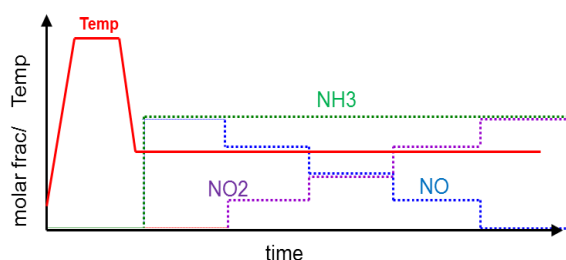


Figura 4.19. Gráfica esquemática para el proceso experimental básico de la alternativa 2 de DeNO_x

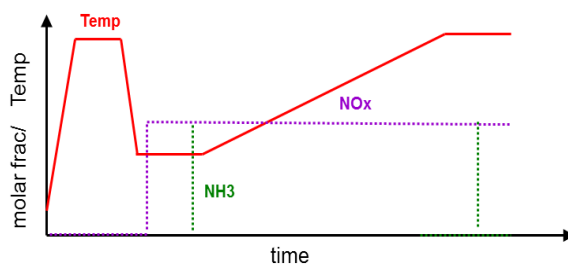


Figura 4.20. Gráfica esquemática para el proceso experimental básico de la alternativa 3 de DeNO_x

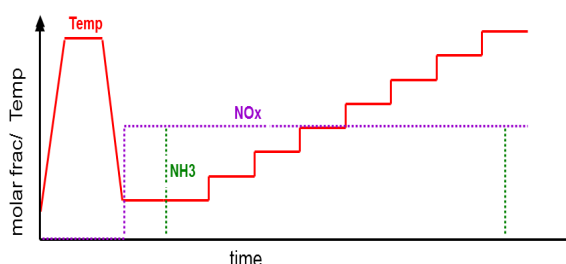


Figura 4.21. Gráfica esquemática para el proceso experimental básico de la alternativa 4 de DeNO_x

La alternativa 1 está formada de experimentos básicos a 150°C, 190°C, 220°C, 250°C, 300°C, 400°C, 475°C y 550°C con una velocidad espacial constante de 60000 h⁻¹. Cada experimento se lleva a cabo con un ratio NO₂/NO_x de 0, 0.25, 0.50, 0.75 y 1. Por lo tanto, el número de experimentos individuales suma un total de 40. La relación NH₃/NO_x se fija en 1.1. Antes de comenzar cada alternativa el reactor se calienta hasta 550°C para asegurar la eliminación total del NH₃ almacenado. El proceso seguido en cada experimento se detalla a continuación:

1. Se establece la temperatura experimental. Cuando ésta se estabiliza, se alimenta con la mezcla de gases compuesta por 200ppm NO_x, 10% O₂, 10% H₂O y el resto N₂. La concentración de NO y NO₂ depende del ratio NO₂/NO_x del experimento.
2. Tras 200s para estabilizar la concentración de NO_x, se añaden 220ppm NH₃ a la corriente de gases hasta que la mezcla se estabiliza. El tiempo de estabilización depende de la relación NO₂/NO_x:
 - NO₂/NO_x=0 3000s
 - NO₂/NO_x=0.25 3500s

- $\text{NO}_2/\text{NO}_x=0.5$ 4000s
 - $\text{NO}_2/\text{NO}_x=0.75$ 4500s
 - $\text{NO}_2/\text{NO}_x=1$ 5000s
3. Tras alcanzar el equilibrio, la alimentación de NH_3 se interrumpe manteniendo la mezcla inicial de gases durante 300s.

La alternativa 2 se compone de 8 experimentos a 150°C, 190°C, 220°C, 250°C, 300°C, 400°C, 475°C y 550°C con una velocidad espacial de 60000 h^{-1} . Durante cada experimento básico el ratio NO_2/NO_x aumenta de 0 a 1 por medio de cuatro escalones equidistantes mientras que las concentraciones de NH_3 y NO_x permanecen constantes. Esta alternativa permite ahorrar tiempo en el desarrollo de los experimentos con respecto a la alternativa 1. Sin embargo, se pierde información referente al comportamiento transitorio debido a las distintas etapas de la concentración. Antes de comenzar los experimentos, la temperatura del reactor se aumenta para eliminar los restos de amoníaco que puede quedar absorbidos en el catalizador. La secuencia seguida en cada experimento es la siguiente:

1. La temperatura del reactor se fija al valor experimental. Tras estabilizarse, se alimenta con la mezcla de gases formada por 220ppm NH_3 , 200 ppm NO_x , 10% O_2 , 10% H_2O y el resto N_2 .
2. Cuando la mezcla se estabiliza, la relación NO_2/NO_x se modifica hasta el siguiente nivel. El tiempo para estabilizar la mezcla depende de la relación NO_2/NO_x :
 - $\text{NO}_2/\text{NO}_x=0$ 1200s
 - $\text{NO}_2/\text{NO}_x=0.25$ 600s
 - $\text{NO}_2/\text{NO}_x=0.5$ 300s
 - $\text{NO}_2/\text{NO}_x=0.75$ 900s
 - $\text{NO}_2/\text{NO}_x=1$ 1200s

La alternativa 4 consiste en 5 experimentos básicos a 0%, 25%, 50%, 75% y 100% NO_2/NO_x . La velocidad espacial se mantiene constante a 60000 h^{-1} y la alimentación consiste en 220ppm NH_3 , 200ppm NO_x , 10% O_2 , H_2O y el resto N_2 . Una vez que la mezcla se estabiliza, se llevan a cabo distintos escalones de temperatura desde 150°C a 190°C, 220°C, 250°C, 300°C, 400°C, 475°C y 550°C. El tiempo de estabilización de cada escalón depende de la temperatura. A 150°C y 0% NO_2/NO_x el tiempo se fija a 3000s. Para el resto de concentraciones a 150°C el tiempo de espera se fija a 2500s. A temperaturas superiores el tiempo de espera es de 1500s.

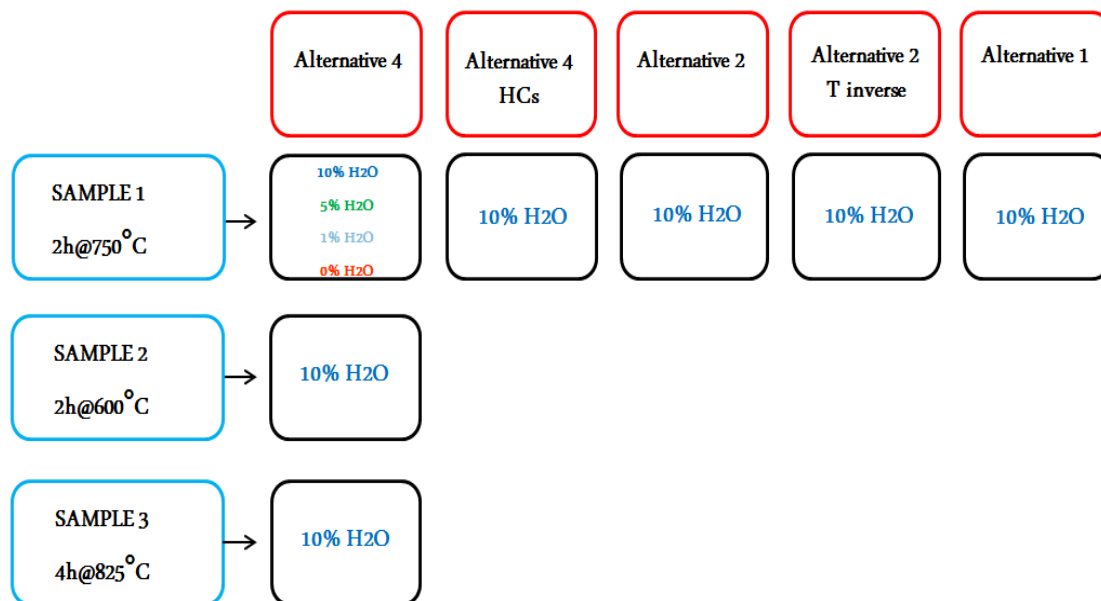


Figura 4.22. Síntesis de los experimentos llevados a cabo en el proceso de DeNOx

La **Figura 4.22** muestra el esquema de los experimentos seguidos en el proceso de DeNOx. Su objetivo es definir la influencia de las diferentes condiciones sobre la reducción de NOx. Además, se determinará el proceso experimental más adecuado con respecto al tiempo requerido y su influencia sobre la calidad de los resultados.

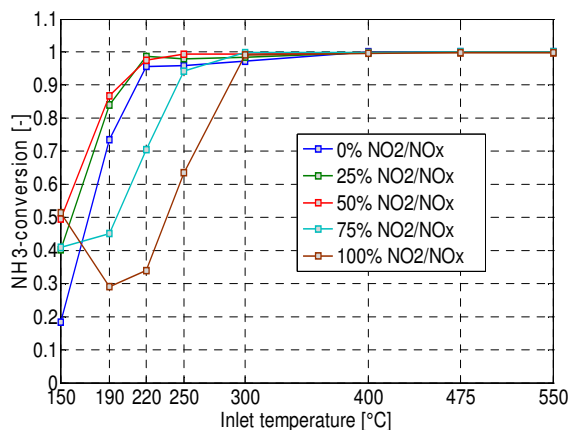


Figura 4.23. DeNOx-Alternativa 4- 2h@750°C- 10% H₂O. Comparación de la conversión de NH₃ con ratio NO₂/NO_x de 0, 0.25, 0.5, 0.75 y 1

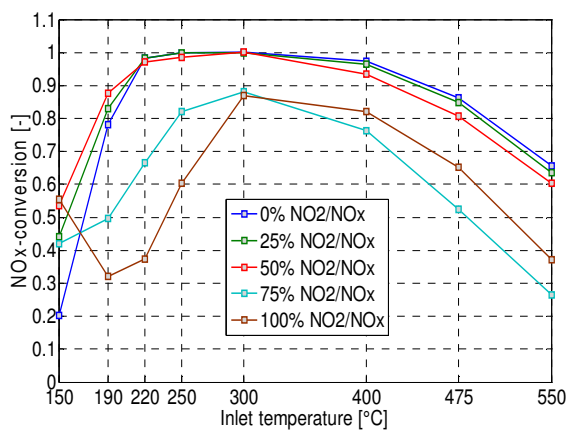


Figura 4.24. DeNOx-Alternativa 4- 2h@750°C- 10% H₂O. Comparación de la conversión de NO_x con ratio NO₂/NO_x de 0, 0.25, 0.5, 0.75 y 1

DeNOx-Alternativa 4 con 10% H₂O después del envejecimiento a 2h@750°C es el experimento de referencia. A partir de los resultados de este experimento se compararán otras alternativas y condiciones de trabajo. Para las mezclas a 0%, 25% y 50% NO₂/NO_x se observa una conversión completa de amoníaco a temperaturas superiores a 220°C debido a su oxidación con O₂ y NO_x (véase la **Figura 4.23**). A bajas temperaturas, es la mezcla a 50% NO₂ es la que muestra una conversión mayor de amoníaco. La reacción de conversión de NO_x para la mezcla con relación 50% NO₂/NO_x es más activa (véase **ANEXO F – SCR OPERATIONS**). Por lo tanto, el consumo de NH₃ a bajas temperaturas también es mayor.

A temperaturas inferiores a 300°C, la conversión de NH_3 disminuye al aumentar el ratio NO_2/NO_x por encima de 50%. Esto se debe a que la velocidad de reacción de conversión de NO_x es más lenta a altas concentraciones de NO_2 . Sin embargo, esta tendencia cambia a 150°C como se puede ver en la **Figura 4.23**. Aquí, el aumento en la conversión de NH_3 se debe a la formación de nitrato de amonio, impidiendo que se alcance el estado estacionario. El nitrato de amonio se descompone a medida que aumenta la temperatura.

La máxima conversión de NO_x se detecta alrededor de 220-400°C para cada ratio NO_2/NO_x . A temperaturas inferiores a 250°C, la conversión de NO_x disminuye debido a que la actividad de la reacción se reduce. A estas temperaturas la mayor conversión se observa a 50% NO_2/NO_x ya que la mezcla equimolar muestra una mayor actividad (SCR-rápida). Sin embargo, a altas temperaturas (por encima de 300°C), la máxima conversión se observa para las mezclas a 0% y 25% NO_2/NO_x , aunque la diferencia con respecto a la conversión a 50% NO_2/NO_x no es significativa (véase la **Figura 4.24**). A medida que la temperatura aumenta, la oxidación de amoníaco con oxígeno aumenta, por tanto la conversión de NO_x disminuye. Para los ratios NO_2/NO_x superiores a 50%, la conversión de NO_x no llega a completarse. Con mezclas ricas en NO_2 donde la conversión de NO_x es más lenta, el NH_3 es consumido por O_2 . Además, estas mezclas requieren un 33% más de amoníaco debido a su estequiometría en comparación con las reacciones SCR-estándar (0% NO_2/NO_x) y SCR-rápida (50% NO_2/NO_x), de modo que la cantidad de NH_3 alimentado se convierte en limitante.

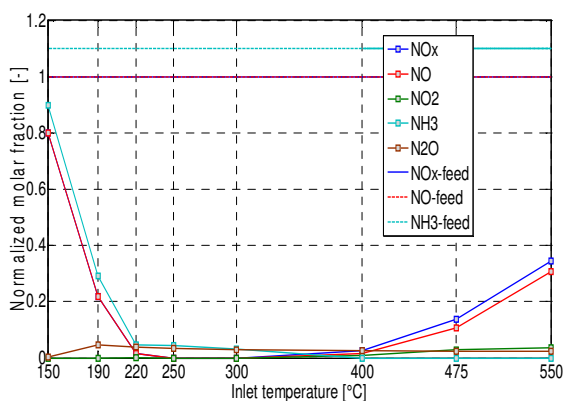


Figura 4.25. DeNOx- Alternativa 4- 2h@750°C- 10% H_2O . Concentración a 0% NO_2

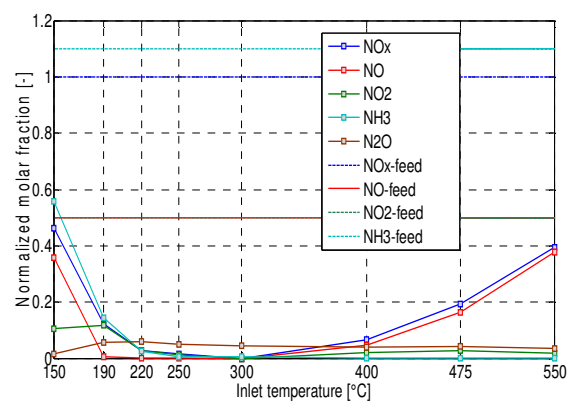


Figura 4.26. DeNOx- Alternativa 4- 2h@750°C- 10% H_2O . Concentración a 50% NO_2

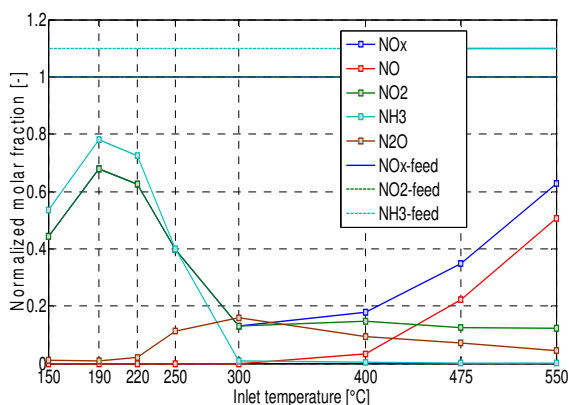


Figura 4.27. DeNOx- Alternativa 4- 2h@750°C- 10% H_2O . Concentración a 100% NO_2

La **Figura 4.25** muestra la concentración de NO_x , NO , NO_2 , NH_3 y N_2O para el experimento DeNOx siguiendo el proceso impuesto por la alternativa 4, con 10% H_2O y 0% NO_2/NO_x después del envejecimiento

a 2h@750°C. La reducción de NOx se completa a temperaturas entre 220-400°C. Por debajo de 220°C, la concentración de NO aumenta significativamente a medida que la temperatura desciende. Esto se debe a la baja actividad de la reacción estándar a bajas temperaturas. A altas temperaturas la concentración de NO aumenta de nuevo debido a la oxidación de NH₃ con oxígeno.

La **Figura 4.26** muestra la concentración de los cinco componentes principales de escape a 10% H₂O y 50% NO₂/NOx después del envejecimiento a 2h@750°C para la alternativa 4. Con el ratio NO₂/NOx al 50%, la reacción SCR-rápida tiene lugar (**Eq. 0.26**). La conversión completa de NOx se puede observar alrededor de 300°C. A baja temperatura, la concentración de NOx aumenta a medida que la temperatura disminuye. Si se compara con la conversión de la mezcla a 0% NO₂/NOx a bajas temperaturas, la actividad a 50% NO₂/NOx es mayor debido a la presencia de NO₂. Por encima de 300°C, el comportamiento de conversión de NOx a 50% NO₂/NOx es similar al que se observaba para 0% NO₂/NOx. El amoníaco se oxida con oxígeno y como consecuencia, la conversión de NOx se reduce.

Finalmente, la **Figura 4.27** muestra la concentración de los principales componentes de escape a 100% NO₂/NOx y con 10% H₂O durante el experimento de DeNOx siguiendo la alternativa 4 y después del envejecimiento a 2h@750°C. La reacción de reducción de NO₂ se lleva a cabo (ver **Eq. 0.27**). En torno a 300°C la oxidación de NH₃ se completa mientras que la conversión completa de NOx no llega a observarse, debido a que la cinética de reacción que es más lenta a altas concentraciones de NO₂. A 150°C se observa una disminución significativa de la concentración de NO₂ y NH₃ debido a la formación de nitrato de amonio (ver **Eq. 0.28**). Cuando la temperatura aumenta el nitrato se descompone. Por otro lado, a temperaturas superiores a 150°C se observa que la concentración de NO₂ disminuye a medida que aumenta la temperatura. Sin embargo, a partir de 300°C la concentración de NO aumenta debido a la descomposición de NO₂ en NO (véase la sección NO₂-Reduction en el **ANEXO F – SCR OPERATIONS**). En paralelo, a partir de 220°C se forma un contaminante secundario como consecuencia de la reducción de NOx: N₂O. La máxima formación de N₂O se observa en torno a 300°C cuando la conversión de NOx es máxima. Su concentración máxima es casi un 20% de la concentración inicial de NOx.

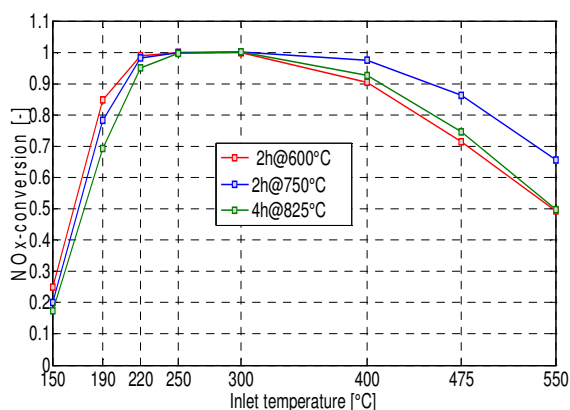


Figura 4.28. DeNOx- Alternativa 4- 10% H₂O.
Comparación de la conversión de NOx después del envejecimiento a 2h@600°C, 2h@750°C y 4h@825°C con 0%NO₂

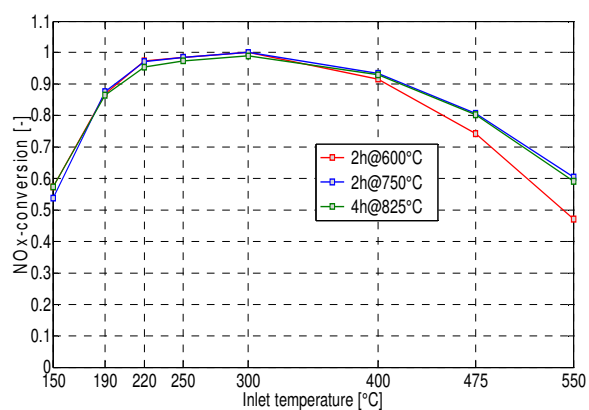


Figura 4.29. DeNOx- Alternativa 4- 10% H₂O.
Comparación de la conversión de NOx después del envejecimiento a 2h@600°C, 2h@750°C y 4h@825°C con 50% NO₂

INFLUENCIA DEL ENVEJECIMIENTO

La **Figura 4.28** y la **Figura 4.29** muestran la conversión de NO_x después del desverdizado a 2h@600°C y envejecimiento a 2h@750°C y 4h@825°C para la alternativa 4 con 10% H₂O y para las mezclas a 0% y 50% NO₂/NO_x respectivamente. La influencia del envejecimiento a bajas temperaturas es sólo visible a 0% NO₂/NO_x, donde el envejecimiento disminuye la actividad de conversión. Esta reducción de la actividad podría ser consecuencia de la reducción de los sitios activos debido al envejecimiento. A partir de 300°C para 0% NO₂/NO_x y de 400°C para 50% NO₂/NO_x se observa un efecto positivo del envejecimiento sobre la conversión de NO_x debido que éste disminuye la actividad de oxidación de NH₃ con oxígeno favoreciendo la reducción de NO_x. La conversión de NO_x después del envejecimiento a 4h@825°C es menor que después del envejecimiento a 2h@750°C para 0% NO₂/NO_x a altas temperaturas. La razón podría ser la excesiva reducción de sitios activos durante el segundo envejecimiento más agresivo compensa la mejora de conversión de NO_x debido a la disminución de la oxidación de NH₃. Por tanto el efecto positivo del envejecimiento sobre la conversión de NO_x se ve limitado.

INFLUENCIA DEL AGUA

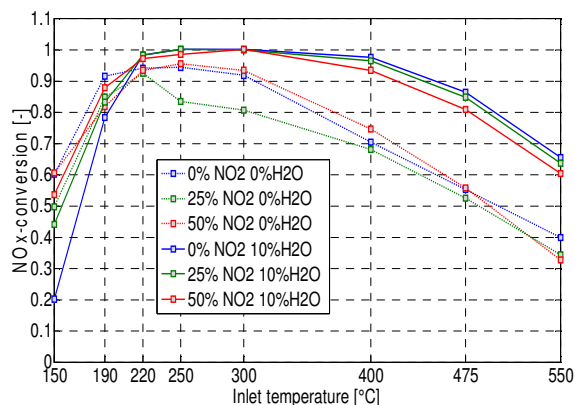


Figura 4.30. DeNO_x- Alternativa 4- 2h@750°C.
Comparación de la conversión de NO_x con 0% y 10% H₂O

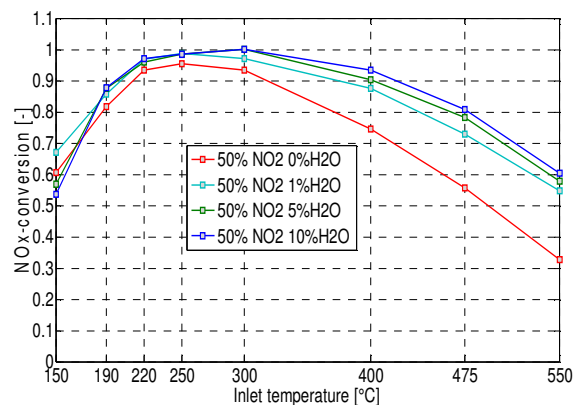


Figura 4.31. DeNO_x- Alternativa 4- 2h@750°C con 50% NO₂.
Comparación de la conversión de NO_x con 0%, 1%, 5% y 10% H₂O

En la **Figura 4.30** se muestra la conversión de NO_x con 0% y 10% H₂O durante el experimento de DeNO_x Alternativa 4 y después del envejecimiento a 2h@750°C. El agua tiene una importante influencia positiva sobre la conversión de NO_x a temperaturas superiores a 220°C ya que el agua disminuye la actividad de oxidación de NH₃ con oxígeno. En cambio, a bajas temperaturas el agua tiene una ligera influencia negativa sobre la reducción de NO_x. Esto podría ser debido a una adsorción competitiva entre H₂O y las especies reactantes.

Para observar el grado de influencia del agua, la **Figura 4.31** compara la conversión de NO_x para la alternativa 4 después del envejecimiento a 2h@750°C a 0%, 1%, 5% y 10% H₂O. La influencia positiva del agua ya es significativa a bajas concentraciones. Al aumentar la concentración de agua se aumenta la conversión.

DESACTIVACIÓN DEBIDO A LA PRESENCIA DE HIDROCARBUROS

La eficiencia del catalizador DOC sobre la oxidación de HCs es muy alta en condiciones normales de trabajo. Por lo tanto, generalmente la influencia de hidrocarburos sobre el catalizador SCR no es estudiada. Sin embargo, si el catalizador de oxidación se vuelve inactivo, hidrocarburos sin quemar pueden alcanzar el catalizador SCR. Para observar su influencia sobre la conversión de NO_x, el experimento de DeNO_x- Alternativa 4 con 10% H₂O después del envejecimiento a 2h@750°C se repite con 200ppm C₃H₆. La **Figura 4.32** compara la conversión de NO_x del experimento de referencia (DeNO_x- Alternativa 4 - 2h@750°C-10% H₂O) con el mismo experimento con propeno. La influencia negativa de los hidrocarburos sobre la conversión de NO_x se observa claramente a cada temperatura, impidiendo la conversión completa de NO_x. La **Figura 4.33** también muestra la influencia negativa del propeno sobre la conversión de NH₃ para cada una de los ratios NO₂/NO_x. Finalmente, la **Figura 4.34** muestra la concentración de NO, NO₂, NO_x, N₂O, NH₃ y C₃H₆ durante un experimento básico con C₃H₆. La oxidación de C₃H₆ comienza a aprox. 200°C y aumenta lentamente con la temperatura. A 550°C se alcanza solamente el 60% de la conversión total. La inhibición de la conversión de NO_x y NH₃ podría ser una consecuencia de la preferencia del catalizador SCR para adsorber C₃H₆ en lugar de NH₃.

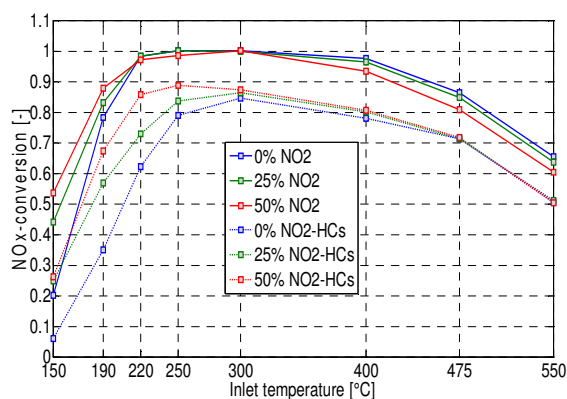


Figura 4.32. DeNO_x- Alternativa 4- 10% H₂O.
Comparación de la conversión de NO_x con y sin
200ppm C₃H₆

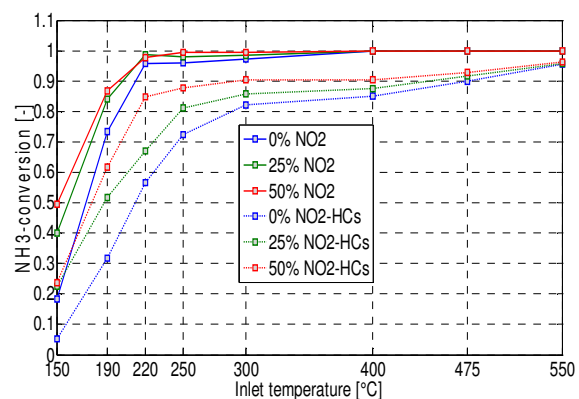


Figura 4.33. DeNO_x- Alternativa 4- 10% H₂O.
Comparación de la conversión de NH₃ con y sin
200ppm C₃H₆ a 0%, 25% y 50% NO₂/NO_x

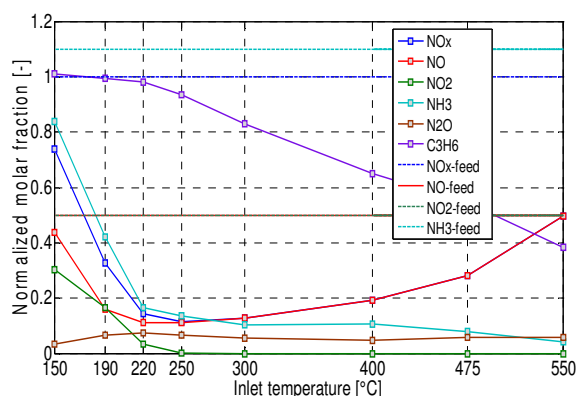


Figura 4.34. DeNO_x- Alternativa 4- 10% H₂O.
Comparación de las contracciones después del
envejecimiento de 2h@750°C con 200ppm C₃H₆ a
50% NO₂/NO_x

COMPARACIÓN DE ALTERNATIVAS

Un estudio comparativo de las tres alternativas existentes para el desarrollo del proceso experimental de DeNOx se lleva a cabo sobre la muestra envejecida a 2h@750°C: La alternativa 1 (a temperatura y relación NO₂/NOx constantes), la alternativa 2 (escalonamiento del ratio NO₂/NOx) y la alternativa 4 (escalonamiento de la temperatura). El diagrama de barras de la **Figura 4.35** compara el tiempo requerido en horas para la ejecución de cada alternativa. La alternativa 2 muestra el tiempo de procesamiento más bajo (15.45h). Le sigue la alternativa 4 con un tiempo de ejecución de 27.32h y finalmente la alternativa 1 que requiere el mayor tiempo de ejecución (86.95h). Por tanto, se puede afirmar que la alternativa 2 muestra una ventaja temporal con respecto a la alternativa 1 y 4.

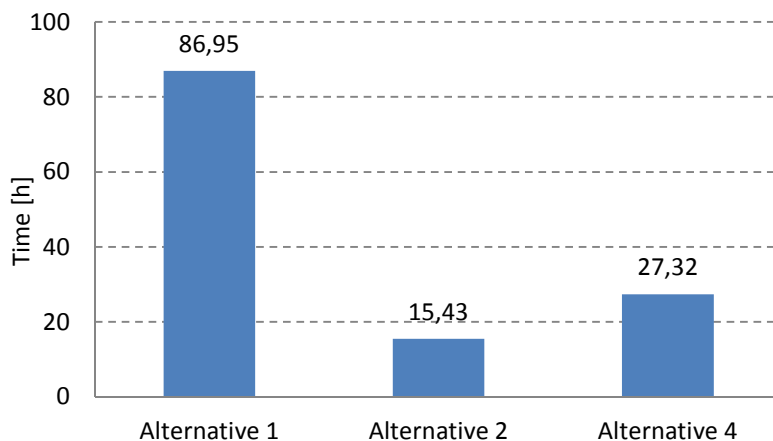


Figura 4.35. Tiempo requerido en la ejecución de las diferentes alternativas del proceso experimental de DeNOx

La **Figura 4.36** y la **Figura 4.37** muestran la conversión de NOx después del envejecimiento a 2h@750°C para la alternativa 1, 2 y 4 a 0% y 50% NO₂/NOx, respectivamente. La alternativa 1 y 4 muestran una conversión de NOx comparable bajo condiciones estacionarias. Sin embargo, la alternativa 2 presenta una conversión de NOx más baja para cada temperatura sin llegar a completarse.

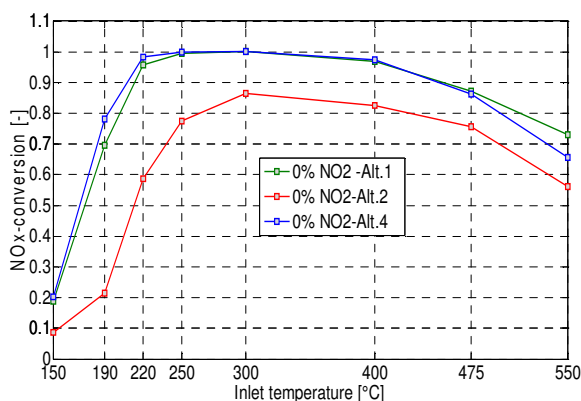


Figura 4.36. DeNOx- 10% H₂O. Comparación de la conversión de NOx después del envejecimiento a 2h@750°C para la alternativa 1, 2 y 4 a 0% NO₂/NOx

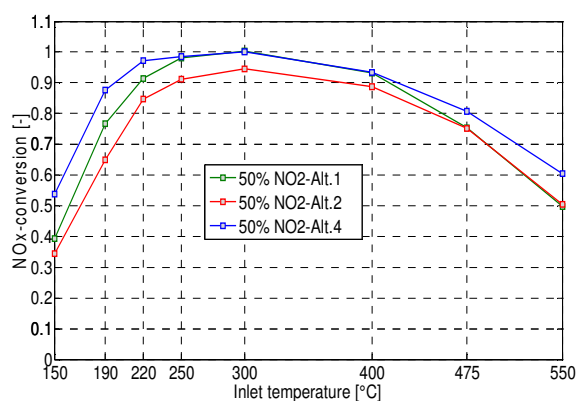


Figura 4.37. DeNOx- 10% H₂O. Comparación de la conversión de NOx después del envejecimiento a 2h@750°C para la alternativa 1, 2 y 4 a 50% NO₂/NOx

Las dos posibles causas de la conversión incompleta durante la alternativa 2 podrían ser:

- La falta de tiempo de la alternativa 2 para alcanzar estado estacionario después de cada escalón del ratio NO_2/NO_x .
- La rampa de temperatura de N_2 seco hasta 550°C no es suficiente para eliminar la inhibición provocada por los hidrocarburos. El experimento DeNOx-Alternativa 4 después del envejecimiento a $2\text{h}@750^\circ\text{C}$ con propeno se realizó antes de la alternativa 2 sobre la muestra envejecida a $2\text{h}@750^\circ\text{C}$. La rampa de temperatura con N_2 funciona correctamente para garantizar la eliminación del amoníaco acumulado. Sin embargo, podría ser que esta rampa no es suficiente para la eliminación completa de los hidrocarburos adsorbidos.

La **Figura 4.38** muestra el experimento básico a 400°C del proceso de DeNOx-alternativa 2 con 10% H_2O después del envejecimiento a $2\text{h}@750^\circ\text{C}$. Este experimento demuestra que el tiempo experimental es suficiente para alcanzar el equilibrio tras cada escalón del ratio NO_2/NO_x . Por lo tanto, la conversión incompleta de DeNOx-Alternativa 2 después del envejecimiento a $2\text{h}@750^\circ\text{C}$ no es consecuencia de la insuficiente de tiempo.

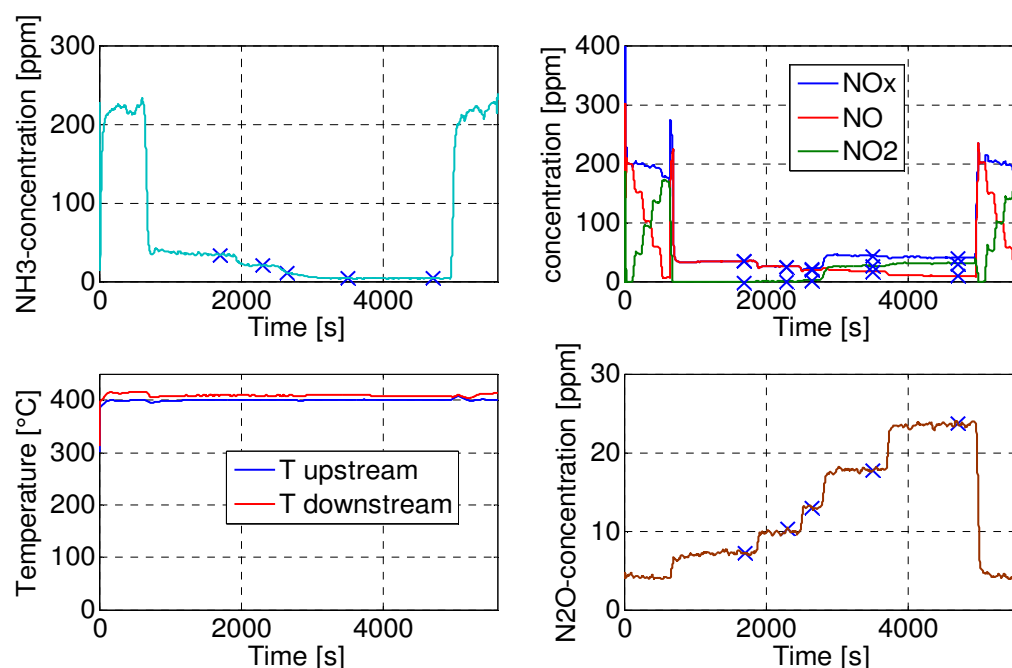


Figura 4.38. Experimento simple de DeNOx-alternativa 2 - 10% H_2O a 400°C después del envejecimiento a $2\text{h}@750^\circ\text{C}$

DeNOx-alternativa 2 también se ejecutó después del desverdizado a $2\text{h}@600^\circ\text{C}$. La conversión de NO_x para la alternativa 2 después del desverdizado a $2\text{h}@600^\circ\text{C}$ y después del envejecimiento a $2\text{h}@750^\circ\text{C}$ con 10% H_2O se muestran en la **Figura 4.39**. Durante la alternativa 2 después del desverdizado, la conversión de NO_x se completa a aprox. 250°C . Este hecho también corrobora que la conversión incompleta después del envejecimiento a $2\text{h}@750^\circ\text{C}$ no es una consecuencia de la alternativa 2.

Para comprobar si la rampa de temperatura de N_2 seco no es suficiente para eliminar la inhibición del catalizador SCR con propeno, la reducción de NO_x con 10% H_2O para la alternativa 4 con hidrocarburos y para la alternativa 2 después del envejecimiento a $2\text{h}@750^\circ\text{C}$ se comparan en la **Figura 4.40**. Ambas curvas

muestran similares comportamientos, observándose una conversión incompleta de NO_x. Por lo tanto, se puede afirmar que la rampa de N₂ seco hasta 550°C no es suficiente para eliminar el envenenamiento del catalizador SCR con HCs.

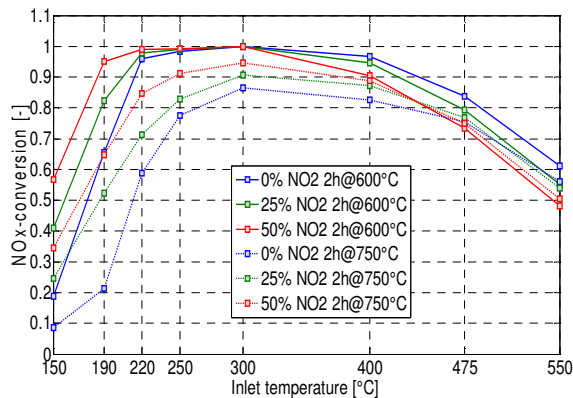


Figura 4.39. DeNO_x- Alternativa 2- 10% H₂O.
Comparación de la conversión de NO_x después del envejecimiento a 2h@600°C y 2h@750°C

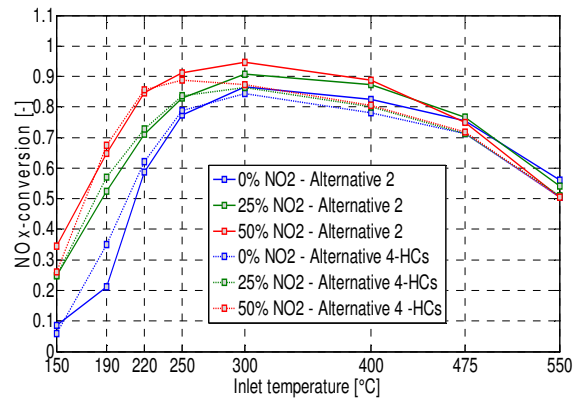


Figura 4.40. DeNO_x- 10% H₂O. Comparación de la conversión de NO_x después del envejecimiento a 2h@750°C para la alternativa 4 con HCs y 2

Por tanto para el estudio comparativo de alternativas, se comparará en primer lugar la alternativa 2 y 4 con 10% H₂O después del desverdizado a 2h@600°C (**Figura 4.41**) y a continuación, la alternativa 1 y 4 a 10% H₂O después del envejecimiento a 2h@750°C (**Figura 4.42**). Ambas alternativas muestran una conversión de NO_x similar en el intervalo entre 220°C-400°C. Fuera de este rango de temperatura la desviación en la conversión aumenta. Parece que la alternativa 2 muestra una conversión un poco superior que la alternativa 4 a temperaturas más elevadas. Para los demás rangos de temperatura ningún comportamiento sistemático se puede observar, especialmente a bajas temperaturas donde la conversión puede estar fuertemente influenciada por la formación de nitrato de amonio.

En conclusión, la alternativa 2 requiere menor tiempo de ejecución y muestran mayor conversión de NO_x a altas temperaturas. Por lo tanto, se puede concluir que la alternativa 2 es la más adecuada para la calibración experimental de DeNO_x.

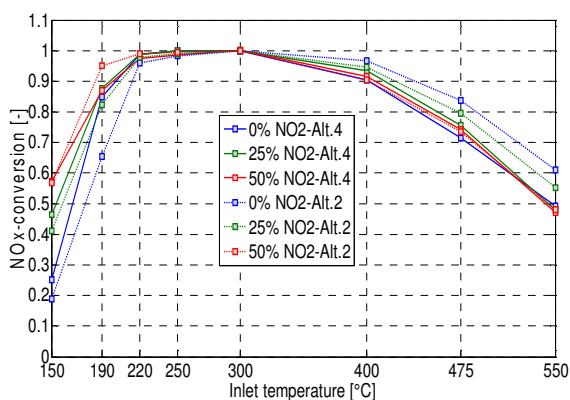


Figura 4.41. DeNO_x- 10% H₂O. Comparación de la conversión después del envejecimiento a 2h@600°C y 2h@750°C para la alternativa 2 y 4

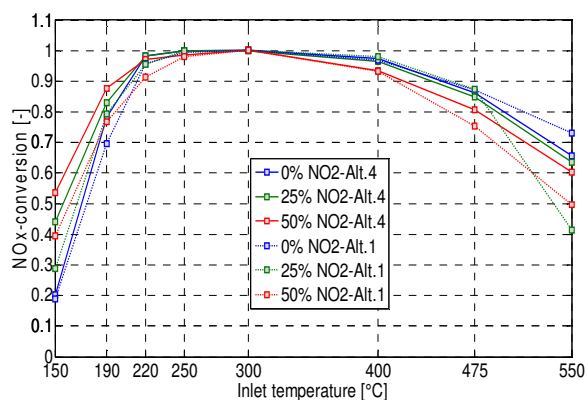


Figura 4.42. DeNO_x- 10% H₂O. Comparación de la conversión de NO_x después del envejecimiento a 2h@750°C para la alternativa 1 y 4

INFLUENCIA DE LA RAMPA DE TEMPERATURA

El nitrato de amonio se forma a bajas temperaturas. Para la completa descomposición del NH_4NO_3 , se necesita aumentar la temperatura (véase la sección NH_4NO_3 -formation del **ANEXO F – SCR OPERATIONS**). Si el nitrato de amonio persiste puede tener una influencia negativa en las pruebas de conversión de NO_x a temperaturas inmediatamente superiores cuando los experimentos se llevan a cabo con una rampa de temperatura ascendente. Para detectar esta influencia negativa, los experimentos DeNO_x-alternativa 2 con 10% H_2O son repetidos con una rampa de temperatura descendente. Esto significa que la secuencia de experimentos se inicia a la máxima temperatura de 550°C y se termina a 150°C.

La **Figura 4.43** muestra la conversión de NO_x para las mezclas a 0%, 25% y 50% NO_2/NO_x con una rampa de temperatura ascendente y descendente. Ambos experimentos muestran una conversión similar de NO_x . Por lo tanto, se puede afirmar que la dirección de la rampa de temperatura no tiene influencia sobre la reducción de NO_x a 0%, 25% y 50% NO_2/NO_x . Por otro lado, en la **Figura 4.44** se muestra la conversión de NO_x a 75% y 100% NO_2/NO_x con rampa de temperatura ascendente y descendente. A 75% NO_2 la dirección de la rampa de temperatura no influye en la conversión de NO_x . Sin embargo, en torno a 200°C para la mezcla 100% NO_2 se observa una mayor conversión de NO_x durante rampa descendente. Como se mencionó con anterioridad a 150°C tiene lugar la formación NH_4NO_3 . Durante la rampa de temperatura ascendente la formación de NH_4NO_3 puede tener una influencia negativa sobre la reducción de NO_x a temperaturas inmediatamente superiores a 150°C. Este hecho se evita con la rampa de temperatura descendente.

El tiempo de ejecución de ambos experimentos con rampa ascendente y descendente es similar. En conclusión, se puede afirmar que la rampa de temperatura descendente es más adecuada para la ejecución de los experimentos de DeNO_x.

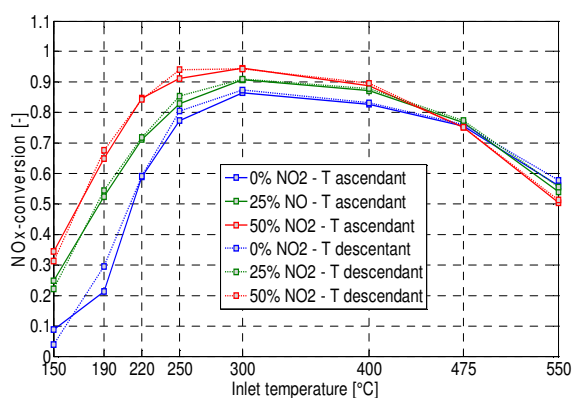


Figura 4.43. DeNO_x- Alternativa 2- 2h@750°C- 10% H_2O . Comparación de NO_x a 0%, 25% y 50% NO_2/NO_x durante la rampa de temperatura ascendente y descendente

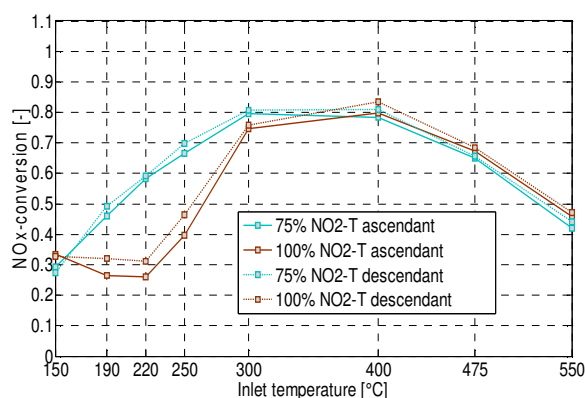


Figura 4.44. DeNO_x- Alternativa 2- 2h@750°C a 75% y 100% NO_2/NO_x . Comparación de NO_x con 0%, 1%, 5% y 10% H_2O durante la rampa de temperatura ascendente y descendente

4.2.6. CATALIZADOR SCR A BAJAS TEMPERATURAS

El propósito de esta investigación es predecir el comportamiento de CO y C₃H₆ (como representación de los hidrocarburos inquemados) sobre el catalizador SCR. Bajo condiciones normales de trabajo, estas especies no llegan a alcanzar el catalizador SCR porque son reducidas completamente en el catalizador de oxidación situado aguas arriba. Sin embargo, a bajas temperaturas (después del encendido del motor) el catalizador DOC deja de ser activo y estos contaminantes pueden llegar a alcanzar el catalizador SCR.

La **Figura 4.45** muestra el esquema de una serie de 5 experimentos seguidos para la descripción del comportamiento del catalizador SCR a bajas temperaturas. El primer experimento se lleva a cabo con una mezcla de gases a 200ppm CO y 10% O₂ con el fin de observar si la oxidación de CO tiene lugar sobre el catalizador SCR. El segundo experimento tiene el objetivo de observar si la oxidación de propeno se activa a bajas temperaturas sobre el catalizador SCR. Para ello, los 200ppm CO del primer experimento se sustituyen por 200ppm C₃H₆. El tercer y cuarto experimento están diseñados para observar por separado la influencia de CO y C₃H₆ sobre la reducción de NO₂ a NO. La mezcla de gases consta de 200ppm NO₂, 10% O₂ y 2000ppm CO ó 200ppm C₃H₆ respectivamente. El último experimento se lleva a cabo para describir la influencia de ambos elementos reductores sobre la descomposición de NO₂. La mezcla de gases para este último experimento consiste en 200ppm NO₂, 10% O₂, 200ppm CO y 200ppm C₃H₆. Estos experimentos se realizan con 0% H₂O después del envejecimiento a 2h@750°C.

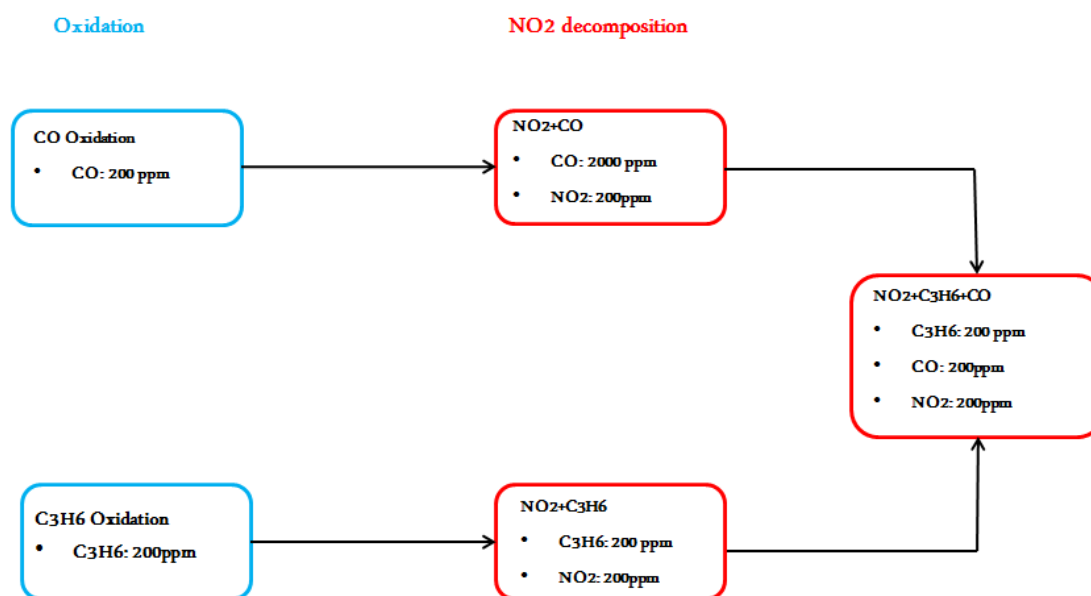


Figura 4.45. Síntesis de la estrategia seguida para la caracterización del catalizador SCR a bajas temperaturas

El perfil experimental de los cinco experimentos es el siguiente:

1. El reactor se calienta hasta 550°C para asegurar que todo el NH₃ almacenado se libera.
2. Se desciende la temperatura a 80°C, mínima temperatura que se puede alcanzar en el banco de pruebas. Cuando la temperatura se estabiliza, se alimenta con la mezcla de gases. Estas condiciones se mantienen hasta alcanzar estado estacionario.

3. A continuación se inicia una rampa de temperatura lenta con una pendiente de 2K/min hasta 300°C.

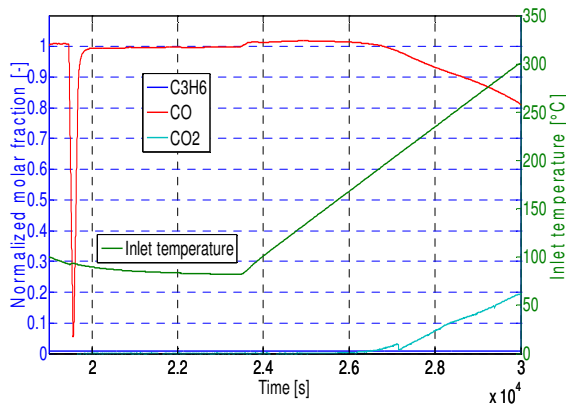


Figura 4.46. Oxidación de CO en el catalizador SCR a bajas temperaturas. Mezcla de gases: 200ppm CO; 10% O₂

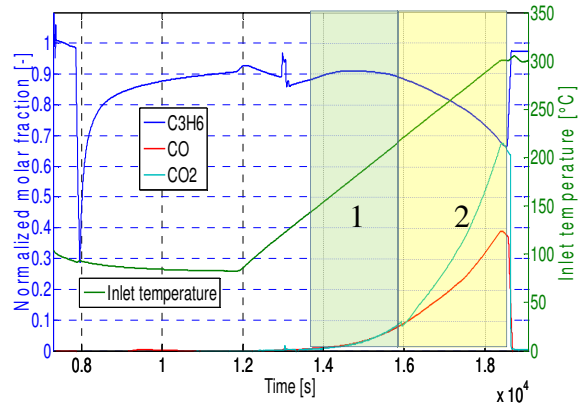
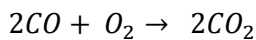


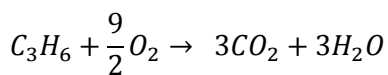
Figura 4.47. Oxidación de C₃H₆ en el catalizador SCR a bajas temperaturas. Mezcla de gases: 200ppm C₃H₆; 10% O₂

La **Figura 4.46** muestra el proceso de oxidación de CO sobre la superficie del catalizador SCR a bajas temperaturas. Antes de iniciar la rampa de temperatura, a 80°C, una discreta adsorción de CO se puede observar. Cuando se inicia la rampa de temperatura, el CO adsorbido se libera. La oxidación de CO se observa a temperaturas superiores a 200°C, alcanzando una máxima conversión del 20% a 300°C (véase **Eq. 4.2**).

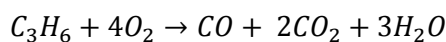
La **Figura 4.47** muestra la oxidación de C₃H₆ a bajas temperaturas. A 80°C se observa la adsorción de C₃H₆. La oxidación de C₃H₆ se inicia en torno a 150°C. Debido a las bajas temperaturas, la oxidación completa de C₃H₆ para dar CO₂ y H₂O (**Eq. 4.3**) no tiene lugar, en cambio aparecen reacciones intermedias, tales como la **Eq. 4.4**. La oxidación de C₃H₆ se puede dividir en dos zonas. En la zona 1 (zona verde) el propeno se oxida para dar una molécula de CO y una molécula de CO₂. En la segunda zona (zona amarilla) a temperaturas superiores a 220°C, una molécula C₃H₆ se oxida con O₂ para dar una molécula de CO y dos moléculas de CO₂. La máxima conversión de C₃H₆ a 300°C es del 35%. La desorción de C₃H₆ se observa en la zona 1 y 2, por ello el propeno consumido es menor que la suma de CO y CO₂ formados.



Eq. 4.2



Eq. 4.3



Eq. 4.4

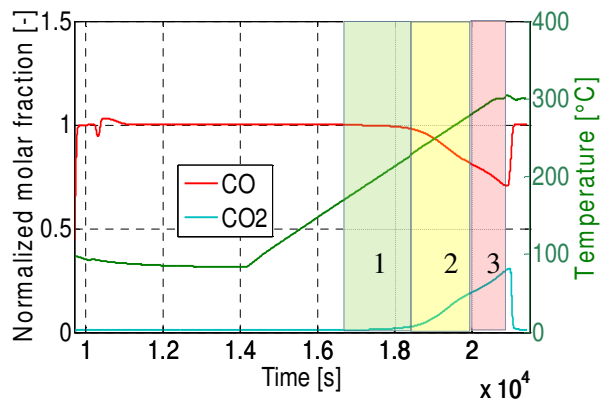


Figura 4.48. Concentración de CO y CO₂ durante la descomposición de NO₂ con CO sobre el catalizador SCR a bajas temperaturas. Mezcla de gases: 2000ppm CO; 200ppm NO₂; 10% O₂

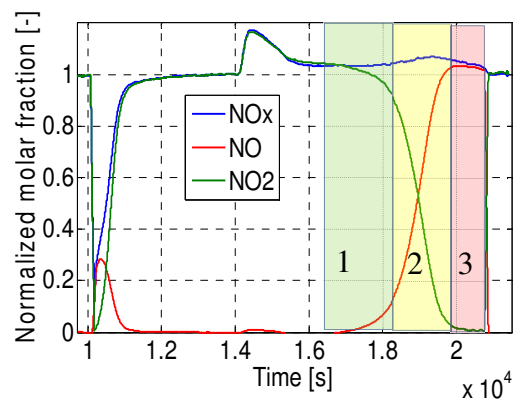
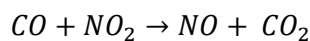


Figura 4.49. Concentración de NOx durante la descomposición de NO₂ con sobre el catalizador SCR a bajas temperaturas. Mezcla de gases: 2000ppm CO; 200ppm NO₂; 10% O₂

La concentración de CO y CO₂ y NOx aguas abajo de la muestra catalítica se pueden observar en la Figura 4.48 y la Figura 4.49 respectivamente. Estos resultados pertenecen al tercer experimento con una mezcla de gases de 2000ppm CO, 200ppm NO₂ y 10% O₂. La adsorción de NO₂ se observa a 80°C. Como consecuencia de esta adsorción aparece un pico de NO (véase la sección NOx-storage capacity en el **ANEXO F – SCR OPERATIONS**). La desorción de NO₂ tiene lugar cuando se inicia la rampa de temperatura. A temperaturas superiores a 200°C (zona 1) la descomposición de NO₂ con CO (ver Eq. 4.5) y O₂ tiene lugar. A temperaturas por encima de 230°C la descomposición de NO₂ se acelera (zona 2) y a partir de 275°C, la descomposición se completa. A temperaturas superiores a 275°C la velocidad de oxidación de CO depende sólo de su oxidación con oxígeno. De ahí, el cambio de pendiente entre la zona 2 y 3 (zona roja).



Eq. 4.5

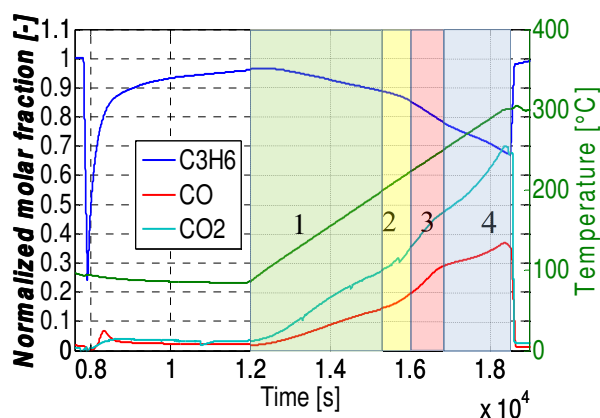


Figura 4.50. Concentración de C₃H₆, CO y CO₂ durante la descomposición de NO₂ con C₃H₆ en el catalizador SCR a bajas temperaturas. Mezcla de gases: 200ppm C₃H₆; 200 ppm NO₂; 10% O₂

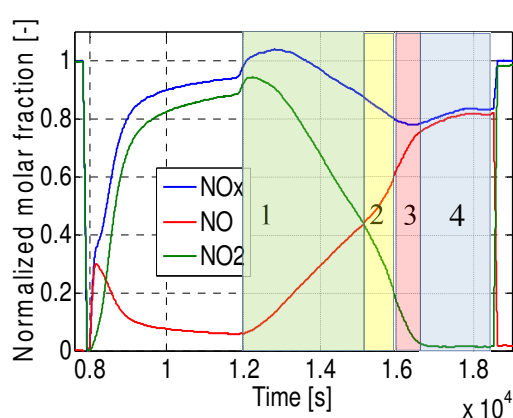
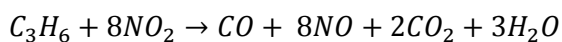


Figura 4.51. Concentración de NOx durante la descomposición de NO₂ con C₃H₆ en el catalizador SCR a bajas temperaturas. Mezcla de gases: 200ppm C₃H₆; 200 ppm NO₂; 10% O₂

El cuarto experimento tiene como objetivo observar la influencia del propeno sobre la descomposición de NO₂ (véase la Figura 4.50 y la Figura 4.51). A 80°C tiene lugar la adsorción de NO₂. Cuatro zonas pueden distinguirse en la oxidación de propeno que se inicia al comienzo de la rampa de temperatura.

En la zona 1 a bajas temperaturas sólo la oxidación de C_3H_6 con NO_2 tiene lugar (ver **Eq. 4.6**). A partir de $200^\circ C$ se inicia la oxidación de C_3H_6 con oxígeno (zona 2). Como se explicó anteriormente, la relación $CO_2:CO$ aumenta a partir de $200^\circ C$. Por tanto, diferentes pendientes de crecimiento entre la formación de monóxido y dióxido de carbono pueden observarse. En la zona 3, a partir de $230^\circ C$, la velocidad de reacción de NO_2+CO aumenta y la diferencia de crecimiento entre CO y CO_2 se identifica con mayor claridad. En torno a $250^\circ C$, la descomposición de NO_2 se completa (zona 4). Por lo tanto, la velocidad de oxidación de C_3H_6 sólo depende de su oxidación con O_2 . Al final del experimento, la concentración total de NO_x se reduce casi un 20% debido a la reducción de NO con C_3H_6 . La reacción $NO + HCs$ para obtener N_2 y N_2O es bien conocida. Estos resultados demuestran que esta reacción tiene lugar sobre el catalizador SCR. Sin embargo, en este caso no se observa la formación de N_2O .



Eq. 4.6

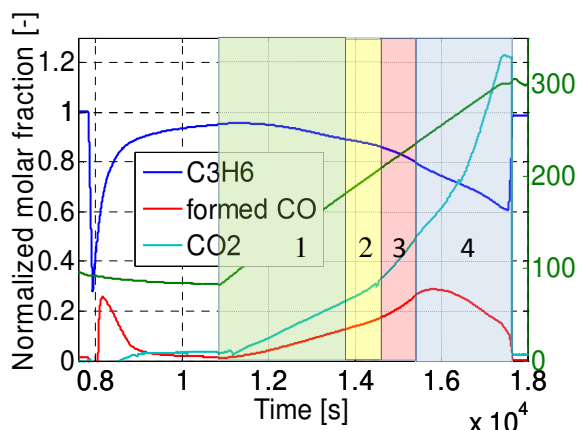


Figura 4.52. Concentración de C_3H_6 , CO y CO_2 durante la descomposición de NO_2 con C_3H_6 y CO en el catalizador SCR a bajas temperaturas. Mezcla de gases: 200ppm CO ; 200ppm C_3H_6 ; 200 ppm NO_2 ; 10% O_2

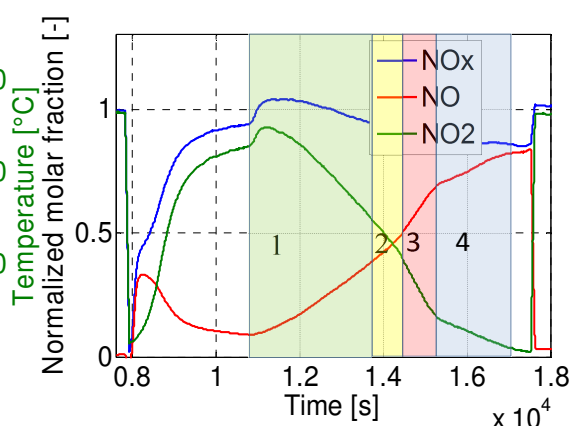


Figura 4.53. Concentración de NO_x durante la descomposición de NO_2 con C_3H_6 y CO en el catalizador SCR a bajas temperaturas. Mezcla de gases: 200ppm CO ; 200ppm C_3H_6 ; 200 ppm NO_2 ; 10% O_2

La **Figura 4.52** y la **Figura 4.53** muestran la concentración de CO , CO_2 y NO_x durante el último experimento destinado a observar la influencia del CO y C_3H_6 sobre la descomposición de NO_2 . Para poder comparar fácilmente con los experimentos anteriores, la curva de CO se ha desplazado en dirección negativa hasta que el nivel de CO alimentado coincide con la referencia. Como en el experimento anterior, la adsorción de C_3H_6 y NO_2 se observa a $80^\circ C$. La reducción de NO_2 con propeno tiene lugar a temperaturas inmediatamente superiores a $80^\circ C$, en la zona 1. A aprox. $200^\circ C$, la reducción de C_3H_6 con oxígeno se inicia (zona 2). Por tanto, la relación $CO_2:CO$ aumenta con respecto a la zona 1. A temperaturas superiores a $200^\circ C$, la reacción NO_2+CO se acelera, aumentando el ratio $CO_2:CO$ (zona 3). A partir de $250^\circ C$ (zona 4), la reducción de NO_2 es casi completa y la oxidación de CO con oxígeno se acelera. Por lo tanto, la curva de CO desciende. Como durante el experimento $NO_2+C_3H_6$, se observa una reducción de la concentración total NO superior al 15%.

4.3. CATALIZADOR DE OXIDACIÓN DIÉSEL

Para la determinación de los parámetros cinéticos del catalizador DOC, existe un procedimiento interno en DAIMLER AG recomendable. Este procedimiento se extenderá también para considerar los efectos de la histéresis inversa.

Varias reacciones tienen lugar sobre el catalizador DOC. Para su calibración es necesario la variación únicamente de un elemento de la mezcla de gases manteniendo el resto constante. Esto es sólo posible con un banco de pruebas de gas sintético. Las concentraciones y componentes de la mezcla de gases para cada experimento se recogen en la **Table 0.6** del **ANEXO N – GASMIX COMPOSITION FOR DOC CALIBRATION**, el resto de la mezcla se compone de nitrógeno hasta conseguir una velocidad espacial de aprox. 60000h^{-1} . Todos los experimentos siguen un perfil de temperatura idéntica. El experimento comienza a aprox. 80°C (mínima temperatura del reactor). A continuación el reactor se calienta hasta 200°C ó 500°C dependiendo de la temperatura de light-off de los componentes de la corriente de gases. Cuando la temperatura se estabiliza, una rampa de temperatura descendente se lleva a cabo hasta aprox. 80°C .

Una muestra catalítica fresca procedente un catalizador DOC de una serie de automóviles de pasajeros (600 cpsi y 3 mil) es extraída siguiendo los pasos descritos en el **ANEXO L – SAMPLE DEFINITION**. Con un diámetro de 20mm y una longitud 30mm será utilizada durante el desarrollo experimental.

Para la calibración del catalizador DOC, la temperatura de la pared reactor T3 se utiliza como temperatura de control. Por lo tanto, la desviación de temperatura entre la entrada al catalizador y el valor de referencia se debe tener en cuenta.

Antes de comenzar los experimentos de calibración, una serie de experimentos previos se llevan a cabo con dos objetivos. El primero será la definición de una rampa experimental de temperatura que llegue a un compromiso entre el mínimo tiempo de procesamiento sin influir en el fenómeno de histéresis. El segundo objetivo es la definición de un pre-acondicionamiento que se lleve a cabo entre experimentos y que permita la regeneración del catalizador (véase en **ANEXO M – DOC PRETEST** para conocer en detalle el procedimiento seguido durante el desarrollo de los experimentos previos). Tras analizar los resultados, la pendiente de la rampa de temperatura se fija a $6\text{K}/\text{min}$ para cada experimento. Entre experimentos se llevará a cabo un proceso de pre-acondicionamiento conocido como preconditioning 3. Éste se basa en una rampa de temperatura ascendente a $10\text{K}/\text{min}$ hasta 300°C y la posterior rampa descendente a $8\text{K}/\text{min}$ hasta aprox. 80°C mientras se alimenta con 500ppm H_2 .

4.3.1. MODELO DE EXPERIMENTOS PARA LA CALIBRACIÓN

La **Figura 4.54** muestra la oxidación de CO para una mezcla de 500ppm CO (línea roja), de 2000ppm CO (línea azul), de 2000ppm CO y $500\text{ppm C}_3\text{H}_6$ (línea verde) y de 2000ppm CO y 800ppm NO (línea azul claro). Todos los experimentos se llevan a cabo después del pre-acondicionamiento 3. Una histéresis regular de aprox. 10K (temperatura de ignición > temperatura de extinción) se observa para la mezcla de 2000ppm CO (línea azul). Durante el calentamiento, la superficie catalítica se satura con CO, por lo que se produce la inhibición de la oxidación de CO. A mayor temperatura, el monóxido de carbono se oxida y el oxígeno es adsorbido sobre la superficie catalítica, incrementando la actividad de la reacción. Por lo tanto, un

comportamiento de histéresis aparece durante el enfriamiento y calentamiento [20]. La disminución de CO en la alimentación reduce tanto temperatura de light-off (durante el calentamiento) como la temperatura de light-out (durante el enfriamiento) aprox. 50K (línea roja), esto revela el fuerte efecto inhibitor del CO.

La presencia de C_3H_6 ó NO tienen una influencia negativa en la oxidación de CO. La temperatura de light-off aumenta aprox. 50K en presencia de NO y la histéresis regular entre el calentamiento y enfriamiento que se observaba en ausencia de NO pasa a ser una histéresis inversa donde la temperatura de light-off es menor que la temperatura de light-out, probablemente debido a la oxidación de platino con NO_2 como se explica en la sección **2.3.2 HISTÉRESIS INVERSA**.

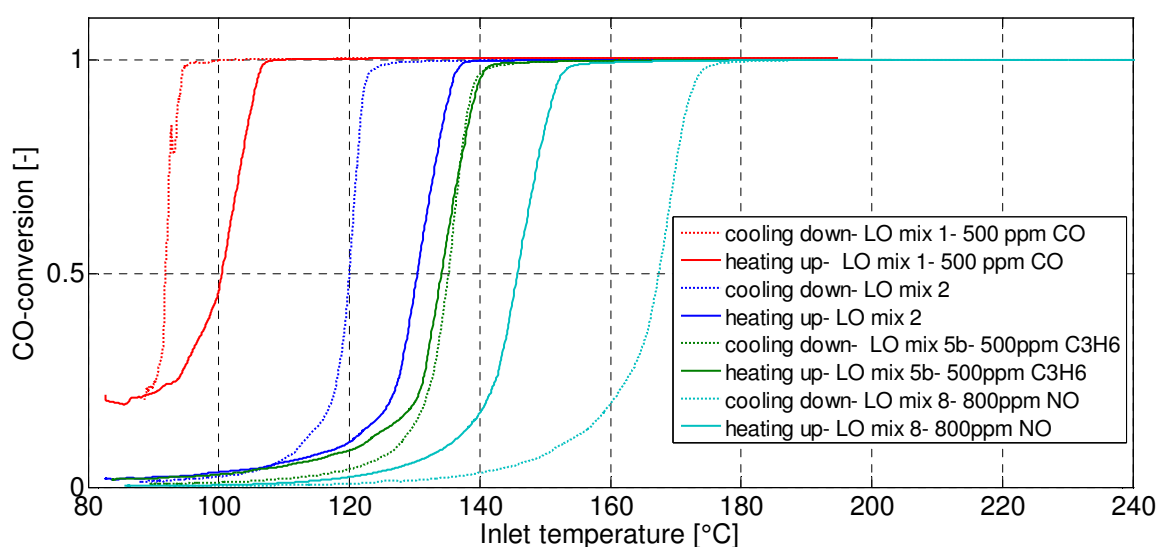
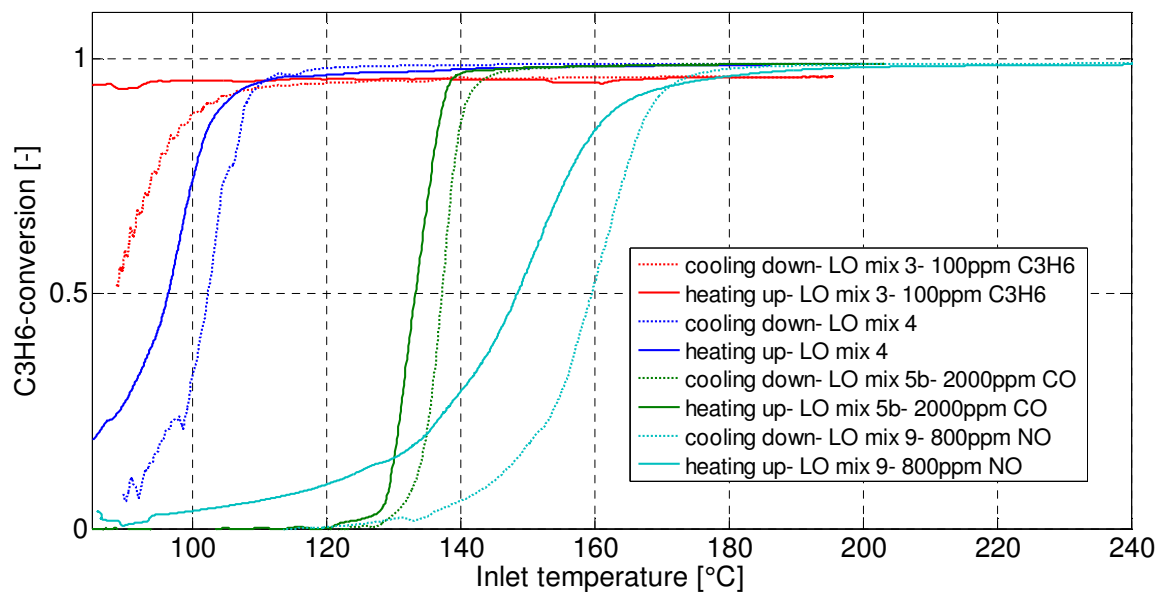
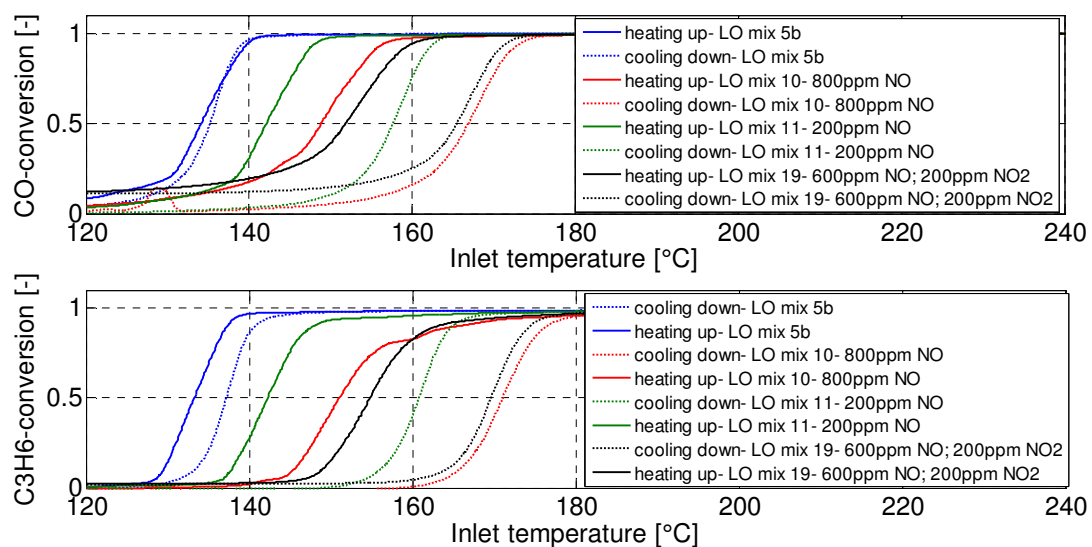


Figura 4.54. Comparación de la oxidación de CO. LO mix 1: 500 ppm CO; LO mix 2: 2000ppm CO; LO mix 5b: 2000ppm CO, 500 ppm C_3H_6 ; LO mix 8: 2000ppm CO, 800 ppm NO

La **Figura 4.55** muestra la oxidación de C_3H_6 para la mezcla de 100ppm C_3H_6 (línea roja), de 500ppm C_3H_6 (línea azul), de 500ppm C_3H_6 y 2000ppm CO (línea verde) y de 500ppm C_3H_6 y 800ppm NO (línea azul claro). La reducción de C_3H_6 en la alimentación desde 500ppm C_3H_6 (línea azul) a 100ppm C_3H_6 (línea roja) disminuye la temperatura de light-out aprox. 14K. Para una concentración de 100 ppm C_3H_6 , la conversión de C_3H_6 durante el calentamiento se completa ya a la temperatura inicial de 80°C. Tanto la presencia de CO como NO disminuyen la actividad de oxidación de C_3H_6 durante el calentamiento y enfriamiento. En todos los casos, se observa un efecto de histéresis inversa.



La **Figura 4.56** muestra la oxidación de CO (gráfica superior) y la oxidación de C_3H_6 (gráfica inferior) con una mezcla de gases de 2000ppm CO y 500ppm C_3H_6 (línea azul), de 2000ppm CO, 500ppm C_3H_6 y 800ppm NO (línea roja), de 2000ppm CO, 500ppm C_3H_6 y 200ppm NO (línea verde), de 2000ppm CO, 500ppm C_3H_6 , 600ppm NO y 200ppm NO_2 (línea negra). El efecto negativo de NO sobre la actividad de oxidación de CO y C_3H_6 aumenta a medida que aumenta la concentración. Sin embargo, el incremento de la temperatura de light-off no es proporcional al incremento de concentración de NO. La concentración de NO aumenta cuatro veces mientras que el incremento de la temperatura es sólo del doble. La presencia de NO_2 (línea negra) no presenta ningún efecto adicional sobre la oxidación de CO y C_3H_6 con respecto a la mezcla con sólo NO (línea roja).



En la **Figura 4.57** se puede observar la oxidación de CO y C₃H₆ con una mezcla de 2000ppm CO y 500ppm C₃H₆ y de 2000ppm CO, 500ppm C₃H₆ y 200ppm H₂. La presencia de H₂ en la corriente de gases tiene una influencia positiva sobre la oxidación de CO y C₃H₆. Por lo tanto, se puede afirmar que el efecto activador de H₂ aparece también durante la ejecución de los experimentos.

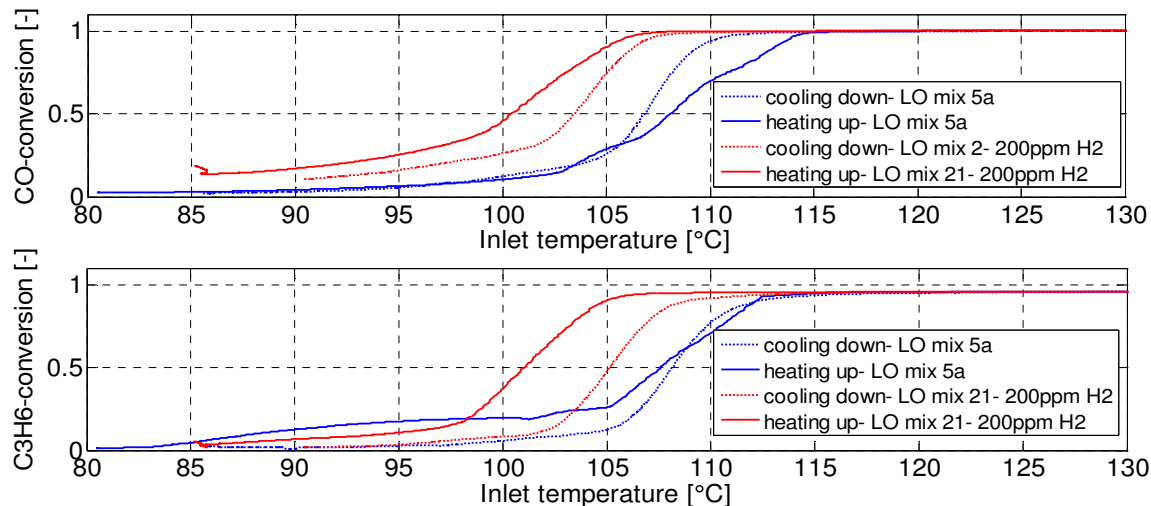


Figura 4.57. Comparación de la conversión de CO y C₃H₆. LO mix 5a: 2000 ppm CO y 500 ppm C₃H₆; LO mix 21: 2000 ppm CO, 500 ppm C₃H₆ y 200ppm H₂

En la **Figura 4.58** se observa la formación de NO₂ frente a la temperatura de los gases a la salida del catalizador para las mezclas de 200ppm NO (línea roja) y de 800ppm NO (línea azul). Para la representación de la oxidación de NO se usa la temperatura a la salida del catalizador. La razón es la fuerte influencia del equilibrio termodinámico sobre la formación de NO₂, de ahí que la temperatura a la salida juega un papel más importante. La oxidación de NO aumenta a medida que la temperatura aumenta. A temperaturas superiores a 250°C, la conversión de NO disminuye debido a las limitaciones del equilibrio termodinámico. Tanto la temperatura de light-off como la de light-out aumentan más de 30K cuando la concentración de NO en la corriente de gases aumenta de 200ppm a 800ppm. Las características de la histéresis inversa, sin embargo, no se ven afectas.

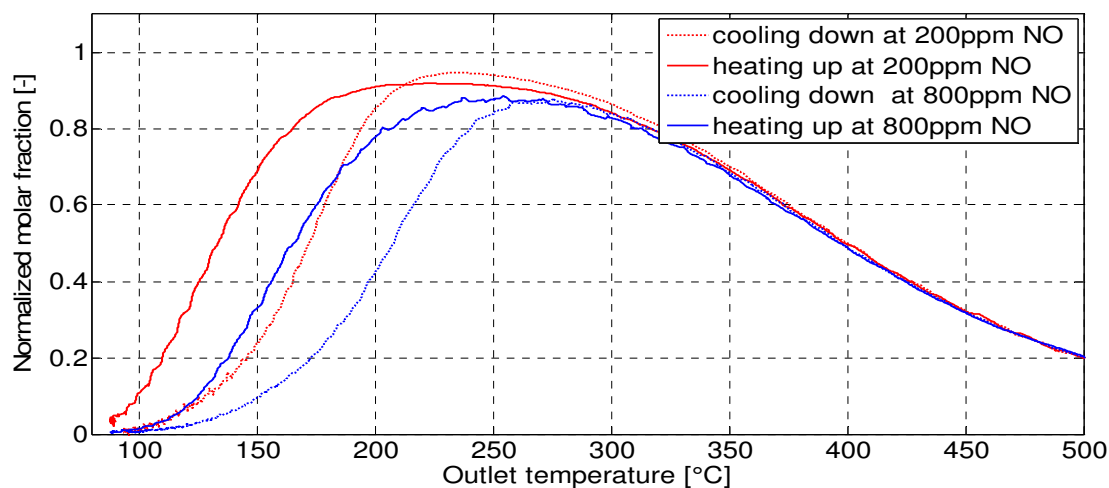


Figura 4.58. Comparación de la formación de NO₂. LO mix 6: 200ppm NO; LO mix 7: 800ppm NO

La **Figura 4.59** muestra la formación de NO_2 para la mezcla de gases de 800ppm NO (línea azul), de 800ppm NO y 2000ppm CO (línea rojo), de 800ppm NO y 500ppm C_3H_6 (línea verde) y de 800ppm NO, 2000ppm CO y 500ppm C_3H_6 (línea azul claro). En presencia de CO y C_3H_6 se observa la misma negativa influencia que sólo con hidrocarburos. Además, en presencia de C_3H_6 , la oxidación total de NO se reduce aprox. 10%. Como explica la literatura [13], la histéresis en la oxidación de NO se ve ligeramente afectada por la presencia de hidrocarburos porque éstos reaccionan con los óxidos de platino, conduciendo a una reducción del efecto de histéresis durante la oxidación de NO.

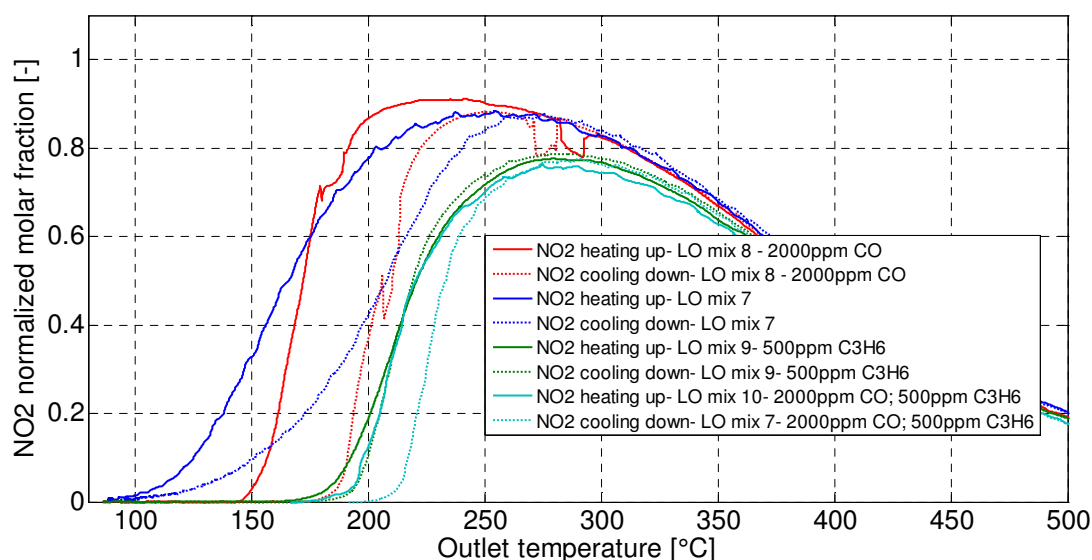


Figura 4.59. Comparación de la formación de NO_2 . LO mix 7: 800ppm NO; LO mix 8: 800ppm NO, 2000ppm CO; LO mix 9: 800ppm NO, 500ppm C_3H_6 ; LO mix 10: 800ppm NO, 2000ppm CO y 500ppm C_3H_6

La **Figura 4.60** muestra la formación de NO_2 para la mezcla de 800ppm NO (línea azul) y de 600ppm NO y 200ppm NO_2 (línea roja) en presencia de CO y C_3H_6 . A diferencia de lo que se esperaba, la presencia de NO_2 no presenta ninguna influencia adicional sobre el fenómeno de histéresis en la oxidación de NO.

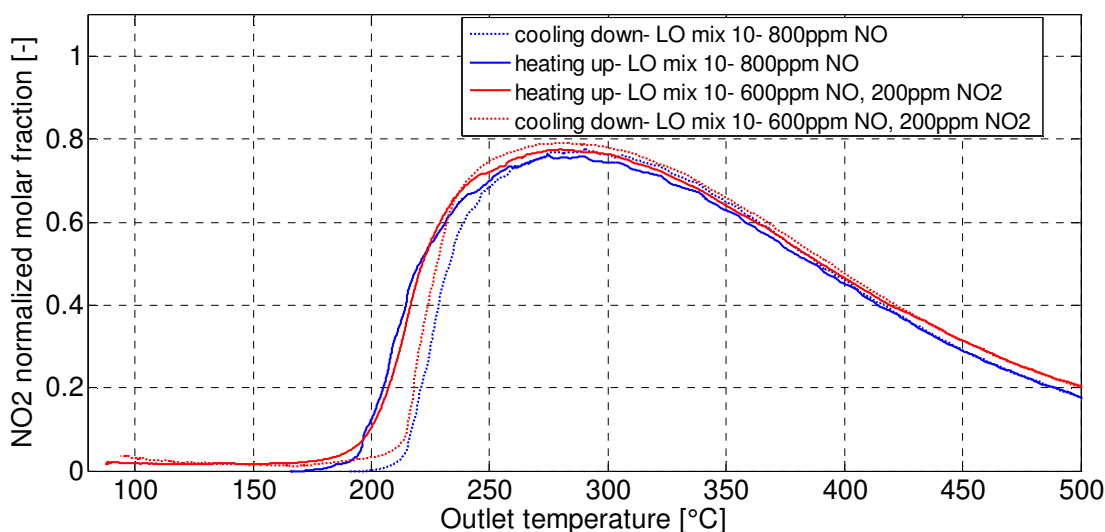


Figura 4.60. Comparación de la formación NO_2 . LO mix 10: 2000ppm CO, 500ppm C_3H_6 y 800ppm NO; LO mix 19: 2000ppm CO, 500ppm C_3H_6 y 600ppm NO y 200ppm NO_2

La **Figura 4.61** muestra la conversión de H_2 para la mezcla de 200ppm H_2 (línea azul), de 200ppm H_2 con 500ppm CO y 100ppm C_3H_6 (línea roja) y de 200ppm H_2 , 100ppm NO y 100ppm NO_2 (línea verde). La conversión completa de H_2 se observa ya a la temperatura inicial de 80°C para la mezcla que contiene únicamente H_2 (línea azul). La presencia de NOx y CO+ C_3H_6 disminuye la actividad de oxidación de H_2 (línea roja y verde). Una histéresis inversa entre el calentamiento y el enfriamiento se observa en presencia de NOx.

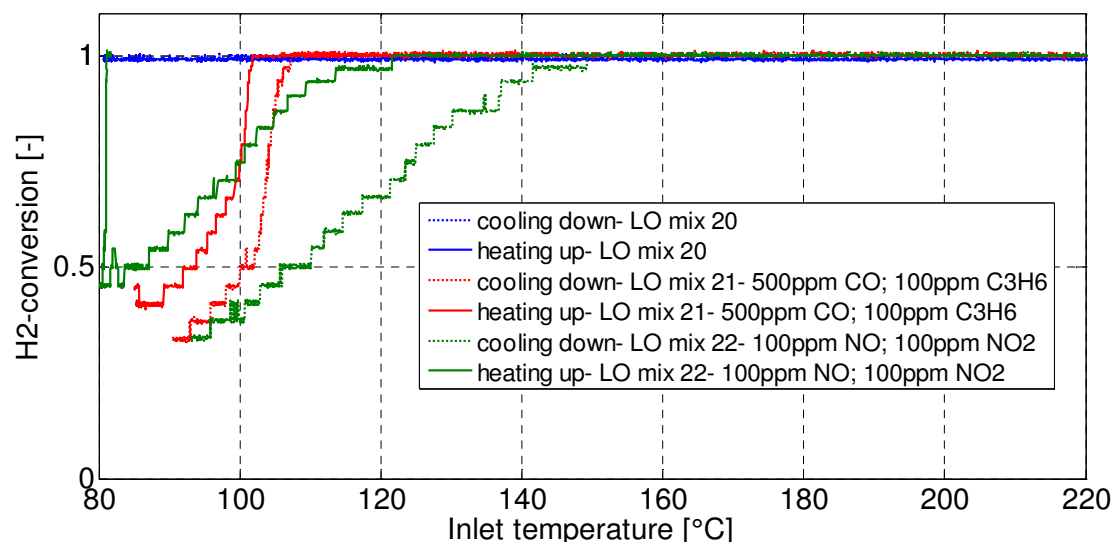


Figura 4.61. Comparación de la conversión de H_2 . LO mix 20: 200ppm H_2 ; LO mix 21: 200 ppm H_2 , 500ppm CO, 100ppm C_3H_6 ; LO mix 22: 200ppm H_2 , 100ppm NO, 100ppm NO_2

Capítulo 5. CONCLUSIONES

El objetivo de este trabajo es el desarrollo y optimización de programas experimentales para la ejecución de mediciones cinéticas estandarizadas sobre catalizadores SCR y DOC. Estas mediciones serán utilizadas para la posterior parametrización de los modelos matemáticos usados en la simulación de sistemas de post-tratamiento de gases. Al mismo tiempo, la comprensión de las reacciones químicas que se producen en el interior del catalizador bajo condiciones iniciales cambiantes puede ser esencial para describir el comportamiento catalítico. Para todo ello, se utiliza un banco de ensayos de gas sintético, que se compone de dos tipos de reactores: estacionario y dinámico.

Durante el desarrollo del proyecto fin de carrera se llevaron a cabo los siguientes pasos: el primer paso es la consulta de bibliografía especializada sobre combustión diésel y sistemas de post-tratamiento de gases. En segundo lugar se llevó a cabo el estudio de la instalación experimental, así como la definición y caracterización de los reactores y finalmente la definición, programación e implementación experimental de ensayos.

El primer paso experimental en este trabajo es la caracterización técnica del reactor tanto estacionario como dinámico. El reactor dinámico muestra una mezcla laminar de los flujos de N_2 (frio-caliente) lo que provoca un offset de temperaturas en su interior. Por ello, se puede concluir que el reactor dinámico con el diseño actual no es adecuado para la calibración modelos, donde es vital un control preciso de la temperatura. Sólo el reactor estacionario es válido para esta función.

Existen diferentes alternativas en la ejecución del proceso experimental de DeNOx sobre catalizadores SCR. Tres alternativas basadas en el escalonamiento de la alimentación, la relación NO_2/NO_x y la temperatura han sido valoradas mediante un estudio comparativo teniendo en cuenta el tiempo requerido así como su influencia en la calidad de los resultados y reproducibilidad. La alternativa 2 basada en el concepto de escalonamiento del ratio NO_2/NO_x es la alternativa que requiere menor tiempo de procesamiento. Por otro lado, no se observa una influencia sistemática de las alternativas sobre la oxidación de NO_x . Por tanto, se puede afirmar que la alternativa 2 es más adecuada para la calibración experimental de DeNOx.

Durante el proceso experimental de reducción de NO_x (DeNOx), el nitrato de amonio, formado a bajas temperaturas, puede tener una influencia negativa en las pruebas a temperaturas más elevadas cuando los experimentos se llevan a cabo con una rampa de temperatura ascendente. Para comprobar esta influencia, los experimentos de DeNOx se llevan a cabo con una rampa ascendente y posteriormente descendente. La dirección de la rampa de temperatura no tiene ninguna influencia adicional en la conversión de NO_x . Sólo para la mezcla a 100% NO_2/NO_x se puede observar una discreta reducción del efecto del nitrato de amonio durante la rampa descendente a temperaturas inmediatamente superiores a 150°C. Por tanto, alternativa 2 con rampa descendente de temperatura es el procedimiento más adecuado para la calibración.

Durante el desarrollo de los experimentos, algunas condiciones iniciales se modifican para observar su influencia sobre los parámetros, como la variación de concentración de agua e hidrocarburos y las condiciones de envejecimiento. Para observar la influencia gradual del agua en los resultados, algunos

experimentos fueron repetidos con distintas concentraciones de agua. La presencia de agua muestra una influencia negativa en la capacidad de almacenamiento de NH_3 y TPD (desorción a temperatura programada) y en la oxidación de NO y NH_3 . Sin embargo, a altas temperaturas la presencia de agua influye positivamente sobre la conversión de NO_x . Esto se debe a la reducción de la actividad de oxidación de NH_3 . El efecto del agua es significativo ya a bajas concentraciones. Tres condiciones de envejecimiento se llevan a cabo sobre el catalizador SCR. La primera consiste en un desverdizado hidrotermal con aire sintético ($\sim 10\% \text{H}_2\text{O}$) a 600°C durante 2h. La segunda y tercera consisten en dos envejecimientos hidrotermales con aire sintético ($\sim 10\% \text{H}_2\text{O}$) a 750°C durante 2h y a 825°C durante 4h respectivamente. El envejecimiento disminuye la actividad de la oxidación de NO y NH_3 . Esta influencia negativa aumenta a medida que aumentan la temperatura y tiempo de envejecimiento. Sobre la conversión de NO_x se observa una influencia negativa del envejecimiento a bajas temperaturas. En cambio, a altas temperaturas la influencia del envejecimiento es positiva debido a la reducción de la actividad de oxidación de NH_3 . También se observa la influencia negativa del envejecimiento en la capacidad de almacenamiento de NH_3 . El envejecimiento afecta principalmente a la adsorción fuerte de amoníaco, lo que provoca la desaparición del segundo pico de desorción durante la desorción a temperatura programada después del envejecimiento a 825°C durante 4h.

Si el catalizador de DOC se vuelve inactivo, hidrocarburos sin quemar alcanzan el catalizador SCR. Para observar su influencia sobre la conversión de NO_x se añade propeno (como hidrocarburo representativo) a la corriente de gases. Después del experimento, se puede concluir que los hidrocarburos tienen una influencia negativa sobre la conversión de NO_x , impidiendo su oxidación completa. La inhibición de la superficie catalítica debido a los hidrocarburos persiste durante la realización de experimentos posteriores sin hidrocarburos.

Un estudio de la Universidad de Milán demuestra que la descomposición de N_2O tiene lugar sobre las tecnologías SCR basadas en zeolitas intercambiadas con Fe. Esta descomposición se acelera en presencia de NO_x y NH_3 . Algunos experimentos se llevaron a cabo en el presente trabajo para observar si el mismo fenómeno tiene lugar sobre zeolitas intercambiadas con Cu. Después de los experimentos, se puede afirmar que la descomposición de N_2O también tiene lugar sobre zeolitas intercambiadas con Cu a temperaturas superiores a 400°C . Sin embargo, la presencia de NH_3 y NO_x no tiene ninguna influencia adicional en la descomposición de N_2O como ocurre sobre zeolitas intercambiadas con Fe.

A bajas temperaturas (tras el arranque en frío) el catalizador de oxidación se vuelve inactivo por lo que hidrocarburos inquemados y CO pueden alcanzar el SCR. Una segunda parte de este trabajo se ocupa de predecir el comportamiento del SCR a bajas temperaturas cuando los hidrocarburos y CO alcanzan el catalizador. Después del tratamiento de los resultados, se establecen algunas conclusiones. La adsorción NO_2 y C_3H_6 tiene lugar al inicio de cada experimento. Tanto la oxidación de CO como de C_3H_6 y la descomposición completa de NO_2 en NO en presencia de C_3H_6 se observan a temperaturas inferiores a 300°C . Por último, durante los experimentos con C_3H_6 se detecta la reducción de la concentración total de NO_x aproximadamente en un 20%.

La optimización de los procesos de calibración del catalizador DOC se lleva a cabo en la última sección del proyecto. Para evitar que la desactivación de los metales nobles pueda tener una influencia negativa sobre los resultados, un preacondicionamiento basado en una rampa de temperatura hasta 300°C mientras que se alimenta con H_2 es definido para la regeneración catalítica entre experimentos. Por otro lado, también se estudia la influencia de la rampa de temperatura sobre el fenómeno de histéresis. Con el fin de reducir el tiempo experimental, se fija una pendiente de la rampa de temperatura de 6K/min . Durante el

desarrollo de los experimentos de calibración, se puede observar una histéresis regular en la oxidación de CO (temperatura de light-off > temperatura de light-out). Sin embargo, en presencia de NOx el fenómeno de histéresis se invierte (temperatura de light-out > temperatura de light-off), debido a la oxidación de la superficie del platino con NO₂. El efecto reactivador de H₂ se observa también durante el desarrollo de los experimentos.

Los resultados de este trabajo serán utilizados para la obtención de los parámetros cinéticos relacionados con el desarrollo de modelos matemáticos de sistemas de post-tratamiento de gases como ExACT o KOM. Al mismo tiempo, el desarrollo, optimización e implementación de los programas experimentales de calibración quedarán recogidos como documentación que servirá como manual de instrucciones para futuras mediciones cinéticas en el banco de ensayos de gas sintético. A partir de los resultados experimentales obtenidos sobre el catalizador SCR a bajas temperaturas, un artículo técnico de investigación ha sido escrito para la revista SAE internacional. Estos resultados junto con el estudio comparativo bajo condiciones iniciales cambiantes conducen a la mejor comprensión de las tecnologías SCR y DOC para motores diésel.

Capítulo 6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] P. Mandloi, "Simulationsgestützte Entwicklung und Optimierung von SCR-Katalysatoren" *Industrie Simulation*.
- [2] J. Schommers, A. Zygan, R. Binz, D. Eckert, M. Paule, S. Reichel and K. Kempka, "Bluetec- Das Konzept für Dieselmotoren mit niedrigsten Emissionen".
- [3] S. Seeger, Experimentelle Grundlagenuntersuchung zum Verständnis der Funktionalität eines Ammoniak-Sperr-Katalysators mit Doppelbeschichtung für die Nfz-Anwendung, 2010.
- [4] Z. Baalbaki, "Temperatur- und Lambdaabhängige Charakterisierung von Drei Wege Katalysatoren zur Methanoxidation bei CNG," 2009.
- [5] F. Payri and J. Desantes, Motores de combustión interna alternativos, 2011.
- [6] DieselNet Technology Guide, "Diesel Catalyst," www.DieselNet.com, 2004.
- [7] W. Müller, H. Ölschlegel, A. Schäfer, N. Hakim and K. Binder, "Selective Catalytic Reduction - Europe's NOx Reduction Technology," *SAE International*, 2003.
- [8] W. Addy Majewski, "SCR Systems for Mobile Engines," DieselNet Technology Guide, www.DieselNet.com, 2005.
- [9] K. Kamasamudram, "Overview of the practically important behaviours of zeolite-based urea-SCR catalyst, using compact experimental protocol," *Elsevier*, 2010.
- [10] J.-Y. Lou, "Spatially resolving SCR reactions over a Fe/zeolite catalyst," *Elsevier*, 2011.
- [11] P. Prochiner, "Autoatisierung einer Synthesegastestanlage und Überprüfung der Funktionalität bei einer Analyse von Sauerstoffvergiftung am DOC," 2012.
- [12] Manigraso, Fouchal, Darcy and D. Costa, "Hysteresis effect study on diesel oxidation catalyst for a better efficiency of SCR systems," *Elsevier*, 2012.
- [13] Hauptmann, Votsmeier, Gieshoff, Drochner and Voger, "Inverse hysteresis during the NO oxidation on Pt under lean conditions," *Elsevier*, 2009.
- [14] a. D. & T. "Reaktor-Ofen DGO 800 Labor 113," 2012.
- [15] Schmeißer and Hofmann, Calibration strategy SCR, Daimler AG, 2012.
- [16] M. Colombo, I. Nova and E. Tronconi, "N2O reactivity over DW3006-09F catalyst: test over crushed monolith," POLITECNICO DI MILANO, 2010.

- [17] U. Reichl, INAUGURAL DISSERTATION zur Erlangung der Doktorwürde der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2009.
- [18] Heck and Farrauto, "Automobile exhaust catalyst," 2001.
- [19] R. López Fonseca, «Tema7. Mecanismos de reacción sobre catalizadores sólidos,» Dep.de Ingeniería Química- Universidad del País Vasco.
- [20] H. Christen, Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie, 1977.
- [21] Holleman and Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 1995.
- [22] E. Fitzer, W. Fritz and G. Emig, Technische Chemie. Einführung in die Chemische Reaktionstechnik, 1975.
- [23] K. Reif, "Abgastechnik für Ottomotoren," Bosch .
- [24] G. Schubkegel, "Untersuchung der N₂O Zersetzung am TWC und NSK und Untersuchung der HC-DeNO_x-Reaktion am TWC," 2012.
- [25] B. Scheithauer, "Abscheideverhalten von beanspruchten Partikelfiltern für direkteinspritzende Ottomotoren," 2012.
- [26] A. G. Konstandopoulos and J. H. Johnson, "Wall-Flow Diesel Particulate Filters-Their Pressure Drop and Collection Efficiency".
- [27] H. Dong, S. Shuai and J. Wang, "Effect of Urea Thermal Decomposition on Diesel NO_x-SCR Aftertreatment Systems," *SAE International*, 2008.
- [28] G. Bartley, "SCR deactivation kinetics study for aging, control and OBD applications," *Southwest Research Institute*, 2010.
- [29] Y. Murata, S. Tokui, S. Watanabe and Y. Daisho, "Improvement of NO_x Reduction Rate of Urea-SCR System by NH₃ Adsorption Quantity Control," *SAE International*, 2008.
- [30] G. Cavataio, J. Kim, J. Warner, J. Girard, D. Upadhyay and C. Lambert, "Development of Emission Transfer Functions for Predicting the Deterioration of Cu-Zeolite SCR Catalyst," *SAE International*, 2009.
- [31] M. Colombo, I. Nova and E. Tronconi, "1.2 Microkinetic model of SCR reactions over powdered Cu-BASF catalyst (Part 1/3)," POLITECNICO DI MILANO, 2011.
- [32] J. Muench, "Extruded Zeolite Based Honeycomb Catalyst for NO_x Removal from Diesel Exhaust," in *Diesel Exhaust Emission Control*, 2008, pp. 443-450.
- [33] J. Girard, G. C. Rachel Snow and C. Lambert, "The Influence of Ammonia to NO_x Ratio on SCR Performance," *SAE International*, 2007.
- [34] M. Colombo, "NO/NO₂/N₂O-NH₃ SCR reactions over a commercial Fe-zeolite catalyst for diesel exhaust

aftertreatment: Intrinsic kinetics and monolith converter modelling," *Elsevier*, 2012.

- [35] B. Krutusch, G. Wenniger, P. S. M. Weibel and A. Funk, "Reduction of NO_x in Lean Exhaust by Selective NO_x- Recirculation (SNR-Technique)". *SAE International*.
- [36] Fürtauer and M.-. u. E. , "Grundlagen der Abgasmesstechnik".
- [37] A. O. "Modulares Geräteprogramm für die Prozessgasanalyse".
- [38] T. Rappe and L. Sebastian-Hernando, INGAS testing, Daimler AG, 2012.
- [39] Schmeißer and Sabharwal, Calibration strategie DOC (XMR) with N₂O kinetics, 2011.
- [40] T. Breiter, „Übertragung der Methodik der automatisierten Kalibrierung auf einen SCR Katalysator sowie detaillierte Analyse von unterschiedlichen Kalibrierungsstrategien,“ 2011.
- [41] R. v. Basshuysen and F. Schäfer, Handbuch Verbrennungsmotor, 2002.
- [42] U. Spicher, Verbrennungsmotoren A, 2010.
- [43] R. Chang, Química, Mc Graw Hill, 1999.
- [44] M. Muñoz, F. Moreno and J. Morea, Motores alternativos de combustion interna, PUZ, 2008.
- [45] D. Artukovic, Simulation und experimentelle Untersuchung von DPF mit katalytisch aktiver Beschichtung, 2011.
- [46] H. Esslingen, "4. Versuch: Emissionene und Verbrauch beim Dieselmotoren".
- [47] Stepànek, Koci, Plàt, Marek and Kubícek, "Investigation of combined DOC and NSCR diesel car exhaust catalyst," 2010.
- [48] Automotive-Wold-Ltd, "Emissions contorl in the global light vehicles industry," 2009.
- [49] Automotive-World-Ldt, "Emissions control in the global commercial vehicles industry".

ANEXOS

ANEXO A - TOXIC EXHAUST FUMES

The main pollutants from combustion process are: the unburned hydrocarbons, oxides of nitrogen, particulate matter, oxides of sulphur and carbon monoxide. Carbon dioxide, which contributes to the Greenhouse Effect, is considered non-toxic because it is not directly dangerous for the human health and is a final product in any complete HC-oxidation. These toxic exhaust compounds are detailed below:

- *Carbon monoxide* (CO): it is caused by incomplete fuel combustion due to the oxygen insufficient. It produces under rich conditions. The 89% produced carbon monoxide is due to the vehicle combustion, especially during the starting-up and engine idling. This gas is toxic, colourless, inodorous and harmful for the human health being lethal at non-high concentrations. CO decreases the blood oxygen transport and also the capacity to breathe.
- *Hydrocarbons* (HCs). The unburned hydrocarbons are consequence of an incomplete combustion due to oxygen deficit.
- *Oxides of sulphur* (SO₂, SO₃). Some liquid fuels have, as a compound, a small sulphur percentage which is oxidized during the combustion. The main product of sulphur oxidation is SO₂. It is a colourless toxic and irritant gas with an asphyxiating smell. It affects mainly to the mucosity and the lungs, causing cough attack, asthma or bronchitis. The oxides of sulphur are the main responsible from the acid rain.
- *Oxides of nitrogen* (NO_x). It is estimated that 65% NO_x emissions are caused by vehicle engines. These oxides are the responsible for the acid rain and the smog. The main oxides of nitrogen are nitrogen monoxide (NO) and nitrogen dioxide (NO₂). The 90% NO_x-emission is nitrogen oxide formed by the oxidation of the nitrogen at high temperatures.
- *Nitrous oxide* (N₂O) or laughing gas. It is a colourless and non-inflammable gas with a sweet smell. N₂O produces hallucinations and euphoric effects and has 300 times more Global Warming impact than carbon dioxide.
- *Particulate matter*: They are all solid materials in the exhaust gas. There are two types of particulates: the primary and secondary ones. The secondary ones are a result of some atmospheric process, and are controlled for the exhaust emission regulation. The main soot emissions come from the diesel engine. Depending on their size, they can penetrate the deepest part of lungs increasing the risk for lung cancer. [5] [17]

ANEXO B - CATALYTIC CONVERTER

Catalytic converter, an exhaust aftertreatment system to reduce the emission, consists of three main elements: the substrate, the washcoat and the chemical catalyst (see **Figure 0.1**).

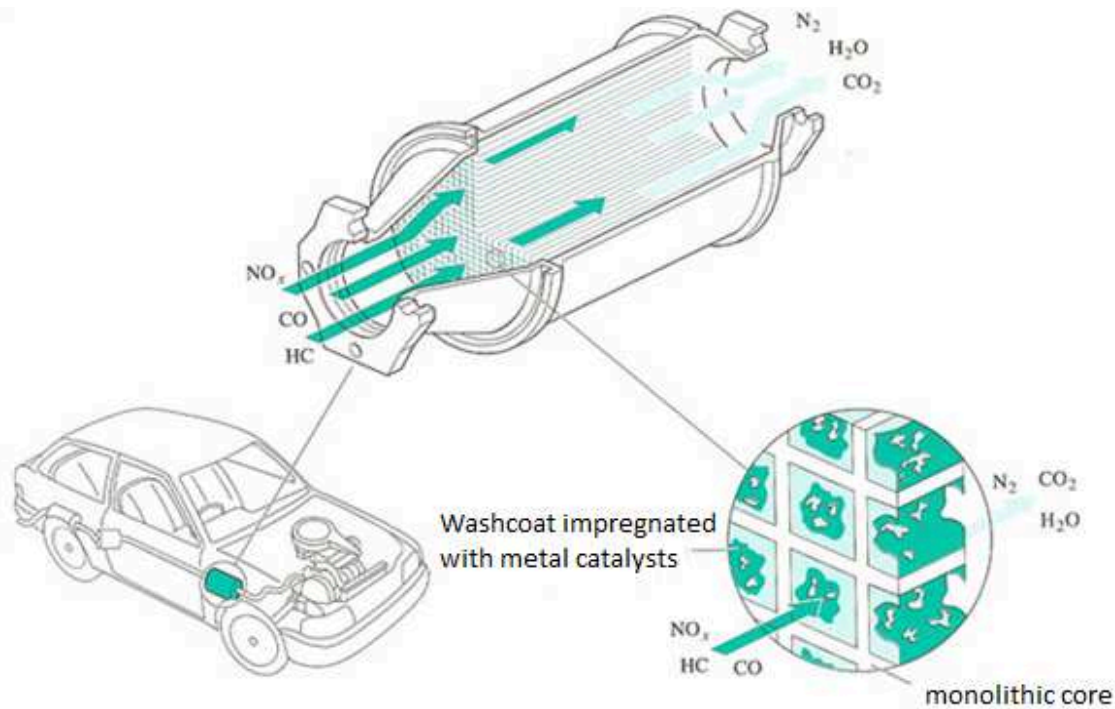


Figure 0.1. Structure of a ceramic monolithic converter. According to [5]

The substrate consists in a honeycomb monolithic structure with small longitudinal channels that provide a large contact area. The substrate requirements are several: stability at high temperatures up to 1000°C, resistance to thermal shock and mechanical vibrations, high porosity and other mechanical properties.

Although the great majority of the substrates are made of ceramic materials, it is possible to find metallic ones in the market. The main advantages of the metallic monolithic catalysts in comparison to the ceramic ones were the space reduction due to the thin wall-thickness, the quick start-up due to this high heat capacity. However, the price of this metal substrate is higher. Nowadays the development of thinner wall thickness technologies for ceramic catalysts has compensated these differences.

The diameter-length ratio of each channel has to provide a laminar flow inside the cells. Therefore, the cell density should be higher than 300cps (cell per square inch). The increase of the cell density entails the wall-thickness reduction and as consequence, the increase in the contact surface. However, the pressure drop increases. On the other hand, the length of the monolith must be enough so that the residence time in the catalyst is sufficient to complete the reactions. The cell density for ceramic catalyst changes from 300 to 800 cps (cell per square inch) with wall-thickness between 0.0635-0.1016 mm. The metallic catalytic substrates show cell densities between 600-900 and the wall-thickness around 50 μm . [4] [18]

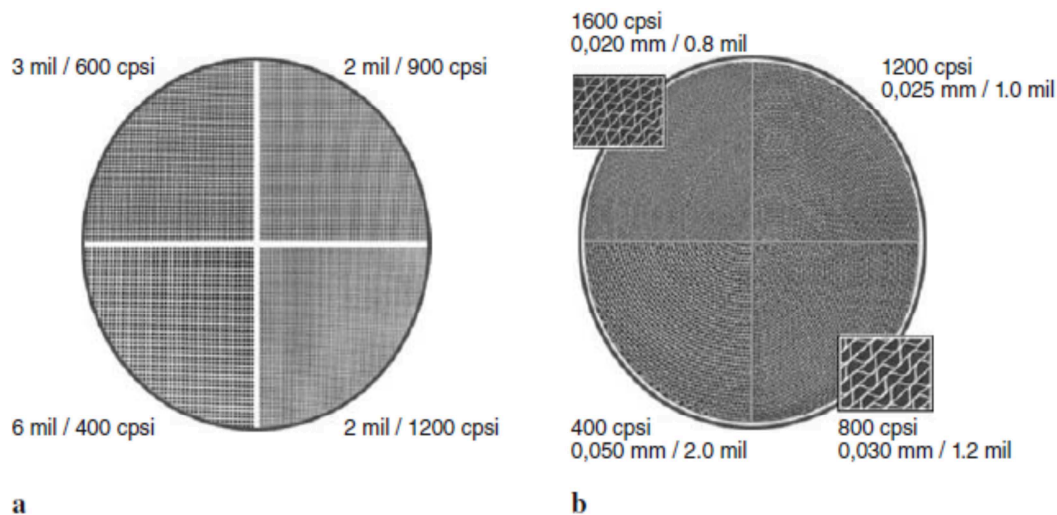


Figure 0.2. a) Cell density of ceramic monolithic. b) Cell density of metallic monolithic [4]

The washcoat, on which the active substances are deposited, covers the substrate. It is compounded by inorganic oxides which increase the contact area due to their high porosity. The washcoat is formed in majority by alumina (70-80%). Other compounds are some oxides such as Ce_2O_3 , which operates as a chemical promoter of the oxygen storage.

The catalytic elements currently in use are noble metals, mainly Pt (platinum), Pd (palladium) or/and Rh (rhodium) or a combination between them. The palladium is more effective to oxidize carbon monoxide and alkenes whereas the platinum has higher activity for the oxidation of paraffin bigger than propane. The Pt- and Pd-effectiveness is similar to the oxidation of aromatic compounds. The rhodium is used for the reduction of oxides of nitrogen. [5] [4]

The reactions inside the catalytic converter are considered as heterogeneous catalytic processes because the compounds that participate in the reaction, the gaseous reactants and the solid catalytic elements, are in different states. Therefore, the catalytic process is realized on the catalytic surface. To improve the contact area between reactants and active materials, the catalytic surface is increased by means of vast number of pores. The high diffusion of reactants from the flow to the pore and the diffusion of products through the invert direction are essential for the heterogeneous catalysis. This process is divided into 7 states (see **Figure 0.3**):

1. The reactants are transferred from the flow to the external catalytic surface by means of a diffusion process.
2. The reactants are transferred from the surface to the pores by diffusion.
3. The reactants are in contact to the catalysts and are adsorbed on an active centre.
4. The chemical reaction takes place on the active centre and the products are formed.
5. The product desorption takes place.
6. The products leave the pores to the surface by diffusion.
7. The products diffuse from the external surface of the particulate to the gas flow.

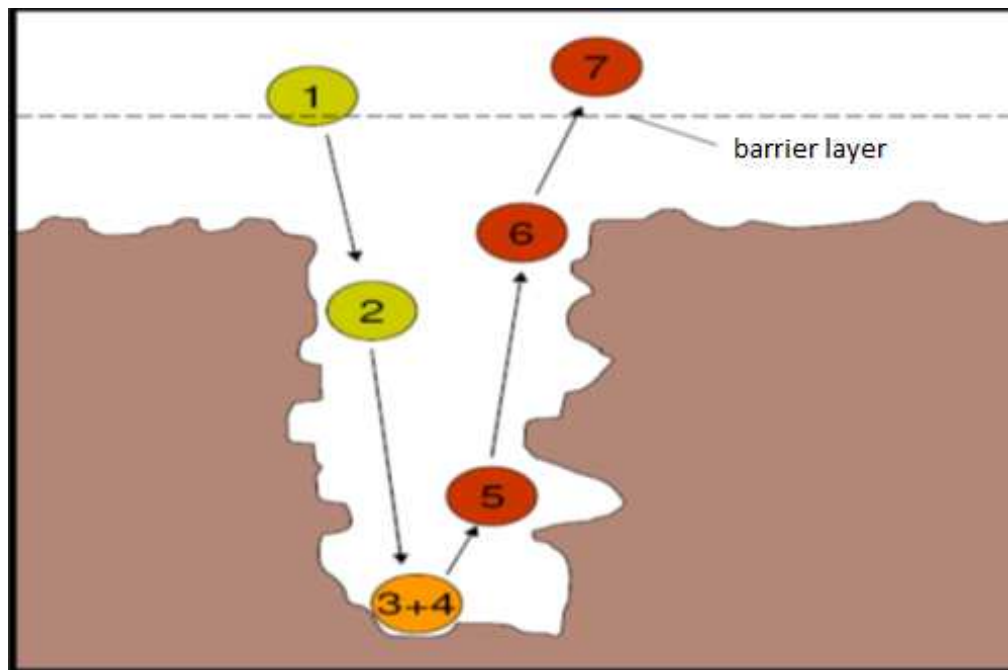


Figure 0.3. Representation of the stages of heterogeneous catalysis inside of a pore. [4]

These mechanisms for the catalytic reaction are classified into:

- Physical process: They are the mechanisms where the transfer of material is observed. The processes 1, 2, 6 and 7 in the catalysis (see **Figure 0.3**) are physical process.
- Chemical process: Adsorption, desorption and reaction are chemical process. These are the third, fourth and fifth stages in the process of catalysis.

The overall catalytic conversion is limited by the slowest of these process steps. The physical processes (diffusion) are considered much faster than the chemical processes. Therefore, it is supposed that the concentration closed to the catalytic sites is approximately the same as in the flow. [4] [19]

CHEMICAL FUNDAMENTAL OF CATALYST

Chemical kinetics is a branch of the chemistry that carries out the rate study of the chemical processes. This branch deals with the experimental determination of the rate laws and constants, from which the reaction speed is derived. The chemical kinetics also studies how the rate changes when the initial conditions change and which molecular phenomenon occurs during the chemical reaction such as diffusion and catalysis.

The reaction rate ϑ_R , is defined as how fast or slow the reaction takes place. The speed of the reaction is both the synthesis- and decomposition- rate.

For a reaction as:



The reaction rate is defined as:

$$\vartheta_R = -\frac{\Delta c_A}{\Delta t} \quad \text{Eq. 0.2}$$

The reaction rate is the disappearance of the reactant concentration with respect to time. The speed of disappearance of a reactant is the same as the rate of appearance of a product. Hence the reaction rate could be rewritten as:

$$\vartheta_R = -\frac{\Delta c_A}{\Delta t} = \frac{\Delta c_B}{\Delta t} = \frac{\Delta c_C}{\Delta t} \quad \text{Eq. 0.3}$$

The reaction rate has dependence on several factors such as the process temperature, the nature of the reaction, the concentration and state of the reactants, the presence of a catalyst and the contact surface between reactants and catalyst:

- The *temperature* is an influence factor on the reaction rate. Conducting the reaction at higher temperature delivers high kinetic energy into the system. The more kinetic energy, the higher the molecular speed is and the number of collisions between them increases. Hence the effectiveness of the collisions increases and therefore the reaction rate, as it is explained by collision theory. [20]
- The *physical state* has also impact on the reaction rate. The particles which compound a solid move more slowly than those in a gas and liquid. Consequently, the number of collisions and the effectiveness of these are higher for gas reactants.
- As the *reactant concentration* increases, the frequency of collision also increases. This ensures the improvement of reaction rate, as is derived by **Eq. 0.2**.
- The presence of a *catalyst* in the reaction has also influence. The catalyst has the property to increase or decrease the reaction rate. As a secondary consequence, the addition of a catalyst can sometimes cause the selectivity decrease, obtaining unwanted secondary products.
- The *pressure* and the *light* are also influencing factors on the reaction rate. An increase in the pressure which is, in fact, equivalent to an increase in the concentration of the reactants, leads the kinetic energy of the particles to increase. Hence the reaction rate increases. There are some reactions which increase their rate when they are illuminated, since the light is also an energy shape.

With an elemental reaction as:



The reaction rate is defined as:

$$\vartheta_R = k[A]^m[B]^n \quad \text{Eq. 0.5}$$

The terms inside the square bracket are the reactant concentration. The m and n exponents are defined as reaction order. The global order of the reaction is $m+n$. k is the rate coefficient which is determined by Arrhenius equation (see **Eq. 0.6**).

Arrhenius equation establishes the relation between the temperature and the rate coefficient. Its mathematical expression is:

$$k(T) = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{Eq. 0.6}$$

Regarding **Eq. 0.6**, each factor is defined as:

$k(T)$: Rate coefficient.

A : Frequency factor. It determines the experimental collision frequency [s^{-1}].

E_a : Activation energy, required energy for activation the reaction [J/mol].

R : Constant of ideal gas. This value is $8.3143 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

T : Temperature [K].

Catalyst is a chemical substance, simple or compound, which is present in a chemical reaction and can change this speed without being consumed during the process. The catalysts can increase or decrease the reaction rate. The substance which decreases the reaction speed is called as inhibitor or negative catalyst.

The catalyst usually reacts with one or several reactants, forming intermediate products. Finally, these subproducts react between them into the final products of the reaction. Although the catalyst is consumed during the intermediate reactions, after the global reaction, the catalyst concentration is the same, in the case of a high catalytic selectivity, as the initial one. Therefore, it could be said that the catalyst are not consumed during the reaction.

The catalysts work as an alternative mechanism that provides a transitory state. This state requires a lower amount of activation energy, E_a . Therefore, the catalyst increases the reaction rate at lower temperatures, as shown the Arrhenius equation (**Eq. 0.6**). This phenomenon can be illustrated by means of the Boltzmann distribution and the *energy profile diagram* (see **Figure 0.4**). [21] [22]

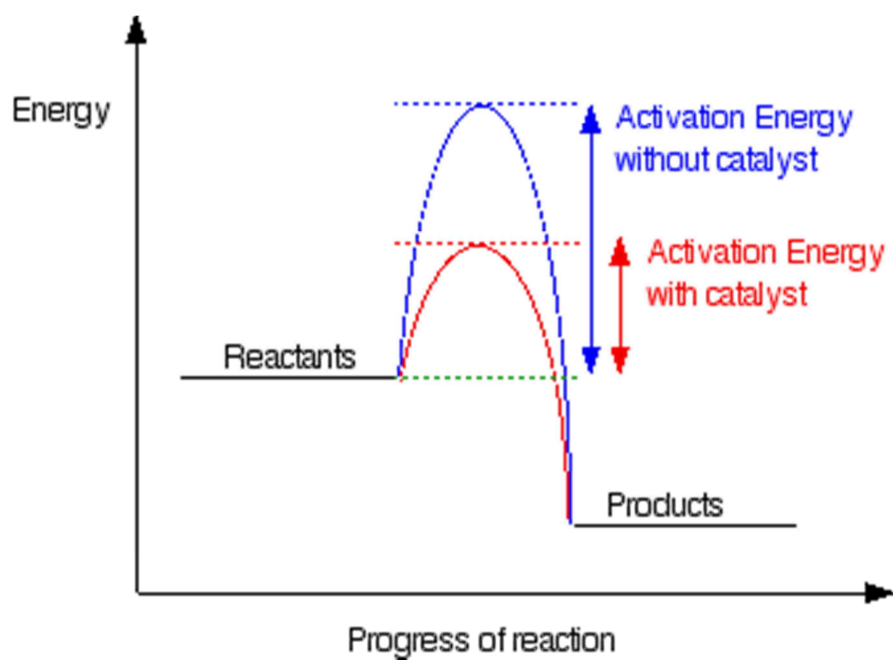


Figure 0.4. Activation energy with and without catalyst. According to [23]

ANEXO C - CATALYTIC DEACTIVATION

Generally, the catalysts work at temperatures between 150-600°C but sometimes the temperature can react up to 1000°C as consequence of the oxidation of high amount of unburned hydrocarbons inside the catalyst during particulate filter regeneration. When the catalyst is exposed to temperatures in excess of 800°C for prolonged and repeated time, especially under lean conditions, it has a high number of serious effects. Moreover, the deactivation can become irreversible at temperature higher than 900°C.

Under heat the highly dispersed precious metals may sinter and agglomerate together caused the deactivation of the active sites. This effect is shown in **Figure 0.5b**. Simultaneously, the substrate may also be modified as a result of the thermal aging. The crystal structure loses gradually the pore shape due to the loss of water. As a consequence, the contact surface reduces. **Figure 0.5c** shows this effect. The addition of ceria as structural promoter can help to stabilize the alumina substrate. [4]

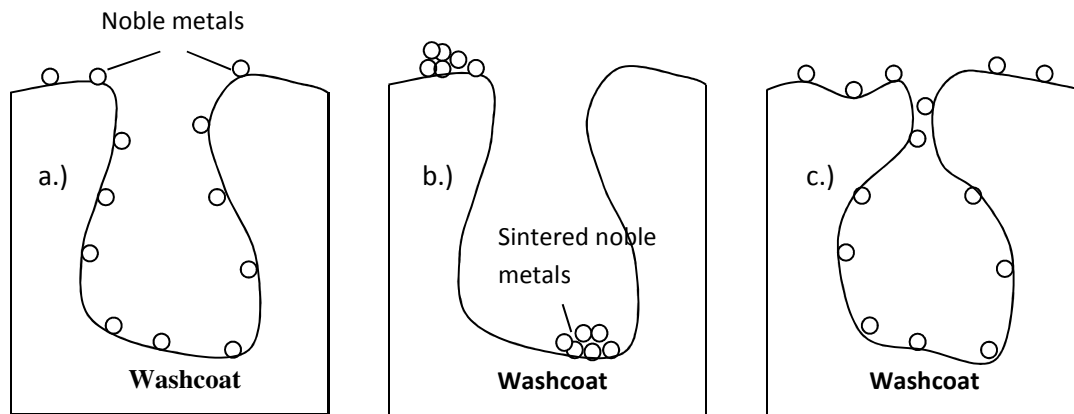


Figure 0.5. a) Illustration of a porous of the substrate and metal distribution. b) Sintered noble metals. c) Sintered substrate [4]

The chemical deactivation by surface poisoning also reduces the catalytic activity, especially on the water-gas reaction, which has a significant contribution for the CO- and HC-oxidation. This poisoning can be classified as selective or non-selective. Some poisoning species reacts directly with the active elements to form inactive alloys; this phenomenon is known as selective poisoning and leads to a permanent deactivation of the catalyst (See **Figure 0.6a**). The non-selective poisoning consists in a poison chemisorption. In this case the catalytic activity can be restored in absence of the pollutant. This is the case of sulphur poisoning (See **Figure 0.6b**)

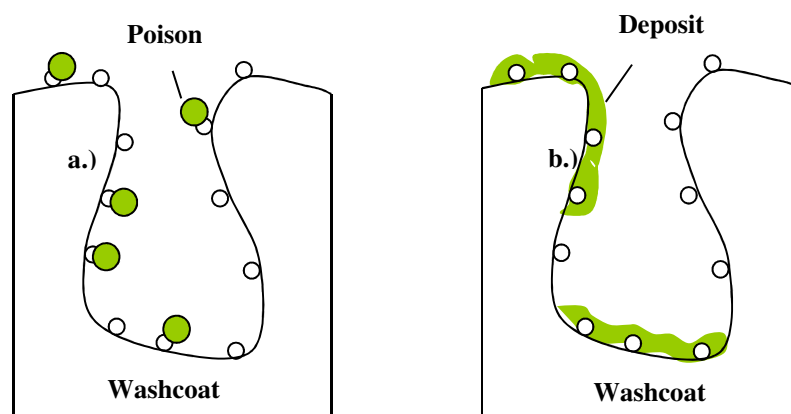


Figure 0.6. a) Illustration of deactivation by selective poisoning. b) Non-selective poisoning [4]

ANEXO D - THREE WAY CATALYST

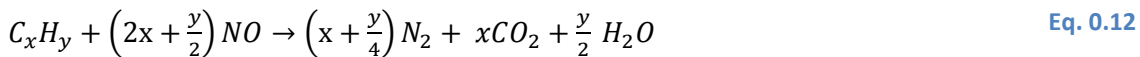
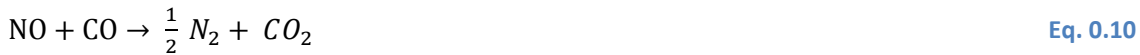
The three-way catalytic converter (TWC) was introduced in 1980s into the spark-ignited engine. The washcoat usually contains the three noble metals Pt, Pd and Rh, coated on a ceramic honeycomb substrate. The TWC has 3 simultaneous tasks, the conversion into H_2O and CO_2 and nitrogen molecule of the three main pollutants: carbon monoxide (CO), oxides of nitrogen (NO_x) and unburned hydrocarbons (HCs). For that, it requires that the engine operates nearly at stoichiometric air-fuel conditions. For this reason, three-way catalysts cannot be used for NO_x -reduction on diesel engines due to their lean conditions. [24] [25]

Both reactions of oxidation and reduction take place over TWC. On the one hand CO and hydrocarbons are oxidized by oxygen or water as **Eq. 0.7**, **Eq. 0.8** and **Eq. 0.9** show. On the other hand, the oxides of nitrogen are reduced by means of H_2 , CO and HCs (see **Eq. 0.10**, **Eq. 0.11** and **Eq. 0.12**). [4] [25]

- Oxidation reactions:



- Reduction reactions:



ANEXO E - DIESEL PARTICULATE FILTER

Diesel particulate filter (DPF) reduces the particulate matter from diesel combustion, forcing the exhaust gas particulates to flow through the filter. DPF has the capacity to retain particulate matter with a size between 10-500 nm and its efficiency can reach up to 99% for soot and 90% for other particulate matter.

There is wide variety of diesel particulate filters on the market. They are divided into two main technologies based on: the wall flow and the flow through principle.

On one hand, *wall flow technologies* consist in a porous structure with dead-end channels. The exhaust gas goes through the channels. The carbon particulate deposits into the channels while the exhaust gas are forced to go through the porous walls. These diesel particulate filters can collect particles with diameter between 0.2-150 μm . They show high efficiency (up to 95%) and under certain conditions, the efficiency is close to 100% (See **Figure 0.7**).

On the other hand, the *flow through particulate filter* consists of large fibres or films. The exhaust gas goes pass into the channels. The unburned carbon particles are adhered by the filter walls. For the regeneration of the filter, an electrical current through the substrate as well as hot gas technologies are used. The flow through particulate filter does not retain particles with small diameter.

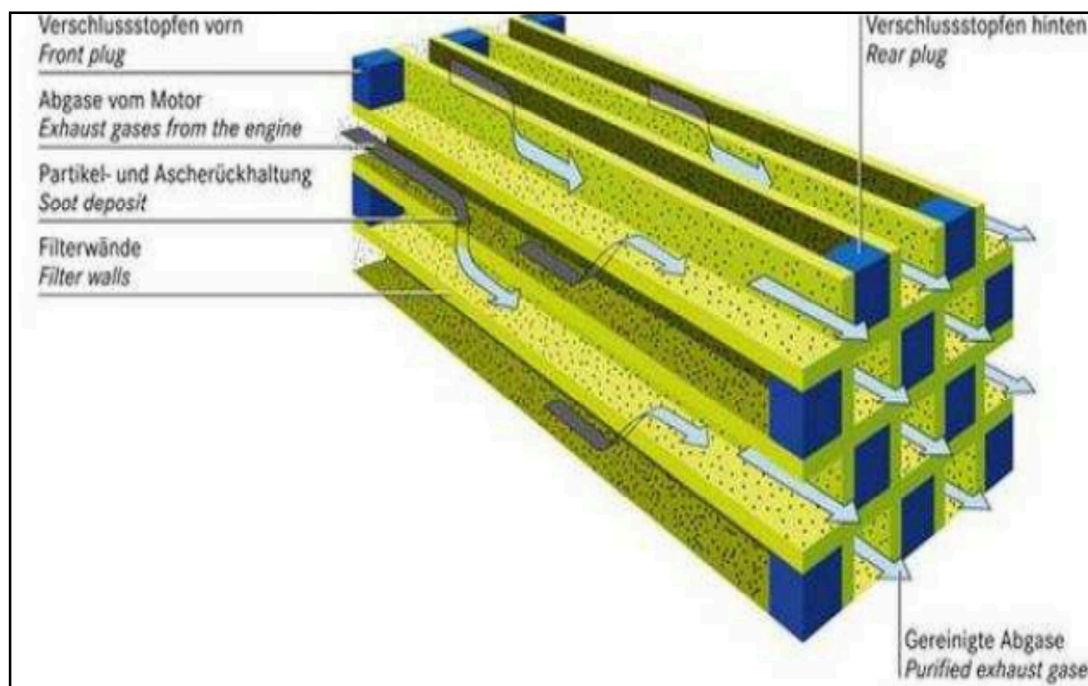


Figure 0.7. Wall Flow Diesel Particulate Filter [4]

Cordierite substrate consists in a ceramic substrate with high porous structure. It is commonly used due to its high particle collecting and cost efficiency. However, its main disadvantage is the low melting point (about 1200°C). As an alternative, the silicon carbide wall flow filters are also popular. They are large silicon carbide fibres made in segment and linked by a special cement to allow the heat expansion. Its melting

temperature is higher than for cordierite filters (around 2700°C) but the total prize is also higher. The working principle is also based on the wall through technology.

The flow through fibre filters are made of ceramic or metallic materials. Different types of fibres mixed together to form a porous surface. The main advantage over the wall flow technology is the lower produced back pressure although the regeneration stage is also necessary. The ceramic fibre filter can be regenerated by burning-off while the metal fibre core by the installation of electrical current through the substrate.

Regardless of the material of the particulate filter, they must be regenerated otherwise the drop pressure increases and it have a negative impact on its efficiency. There are four regeneration strategies:

1. Regeneration with residual O_2 at 550-650°C. During this regeneration process, the temperature increases and the unburned carbon particles are oxidized by the oxygen molecules contains in the exhaust gas.



The formed carbon monoxide produces can be oxidized to CO_2 as the follow equation shows:



2. Regeneration with Ce- or/and Fe- addition, known as Additive Assisted Regeneration.
3. Regeneration with NO_2 . The reactions that take place in this process are shown below:



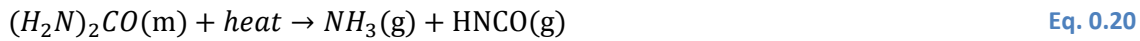
4. Finally, the regeneration with CDPF (catalytic diesel particulate filter). CDPF consists in a filter coated with catalytic elements. It allows decreasing slightly the regeneration temperature at a cost of a low decrease of the efficiency. Besides the CDPF carries out additionally the CO- and HC-oxidation and the NO oxidation to NO_2 . [4] [26]

ANEXO F - SCR OPERATIONS

UREA DECOMPOSITION

The first reaction over SCR system is the decomposition of the injected urea, $(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}$, into NH_3 . This process occurs in three stages. Firstly, the water of UWS is evaporated. Then, the urea decomposition takes place to release one molecule of NH_3 and one of isocyanic acid (HNCO). This process is known as pyrolysis of urea (**Eq. 0.20**). Simultaneously, HNCO hydrolyses to release one NH_3 molecule and carbon dioxide (**Eq. 0.21**). The high stability of HCNO gas forces to the presence of special hydrolysis catalyst on the first part of SCR reactor.

The urea decomposition is a complex process. The polymerization of HCNO can contribute to the high molecular weight component formation such as melamine and CYA (cyanuric acid) which form persistence deposits on the catalytic surface blocking the pores and the active sites. Moreover, these high molecular weight components require high decomposition temperatures. Therefore, an exhausted control of the urea temperature and dosing is required to avoid further problems. On one hand, the process requires temperatures above 200°C to avoid the emission of HNCO as an intermediate product. On other hand, high urea decomposition temperature decreases the NO_x-reduction performances. Simultaneously, the dosing control is important to avoid the NH_3 slip. [7] [27]



AMMONIA STORAGE

NH_3 -adsorption (**Eq. 0.20**) as well as NH_3 -desorption (**Eq. 0.21**) must be considered in SCR applications due to the high influence on the DeNO_x performances. The NH_3 -interaction with catalytic surface has a strong dependence on the SCR inlet temperature. The maximum NH_3 -adsorption capacity on SCR is observed at low temperatures. This capacity is significantly decreased as the temperature increases. Therefore, the NH_3 -desorption is detected when an abrupt increase in temperature takes place and it leads to NH_3 -slip. Hence that under transient conditions, where the temperature increase is continuously observed, the adsorbed NH_3 is low than the maximum capacity of the catalyst (see **Figure 0.8**). The adsorption and desorption is always in continuous dynamic equilibrium.



The NH_3 -storage not only depends on the temperature but also on the inlet concentration and thermal aging of the catalyst. The Langmuir isotherm equation (**Eq. 0.24**) for monolayer adsorption shows the lineal dependence on the concentration and help to calculate an approximation of NH_3 -requirement. [28] [29]

$$\frac{1}{NH_{3\ ads}} = \frac{1}{\Omega} + \frac{1}{K_{eq} * \Omega} * \frac{1}{C_{NH_3}} \quad \text{Eq. 0.24}$$

Ω is the NH_3 -storage capacity at an infinite inlet concentration. This value has dependence on the aging process, the inlet SCR temperature (T_2) and maximum capacity of storage (Ω_0). Each catalysts show some variations of the equations. For the Cu-zeolite catalyst the equations are the following:

$$\Omega = \Omega_0 - t_c * \left[A * e^{\left(\frac{Ed}{RT_1} \right)} \right] \quad \text{Eq. 0.25}$$

$$t_c = t_{c-1} + e^{\left[-\frac{Ed}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right]} \quad \text{Eq. 0.26}$$

Where:

t_c : the cumulative effective aging time

t_{c-1} : the previous cumulative effective aging time

T_1 : the effective aging temperature

R: the ideal gas constant.

Figure 0.8 shows the aging time influence on NH_3 -adsorption. The adsorption capacity decreases as the aging time of SCR catalyst increases. . As the aging time, the aging temperature also has a negative influence on NH_3 -adsorption. [28] [30]

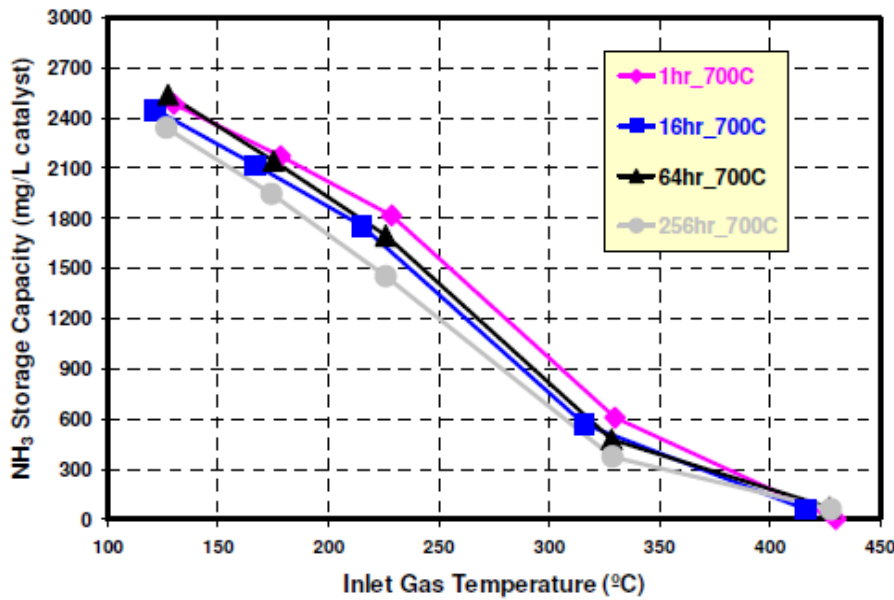


Figure 0.8. Ammonia storage capacity versus inlet gas temperature at four different aging times [30]

NH₃-COVERAGE

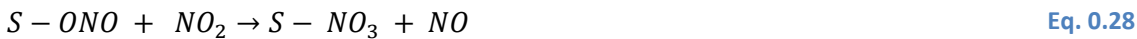
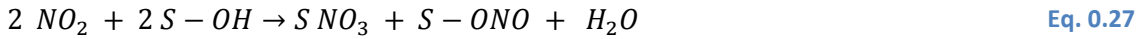
Vacant ammonia storage is the difference between the maximum stored ammonia under steady state and the real adsorbed value at the same temperature and ammonia concentration. The ammonia storage is higher at low temperature and NO₂/NO_x ratio.

As is known the NO_x-reduction increases by increasing the NH₃-adsorption. However, at temperature below 300°C, the lower the temperature is the worse NO_x-reduction rate in spite of the NH₃-adsorption increase. The inhibition of NO_x-reduction at high level of ammonia coverage is observed due to NH₃ block of the active sites at low temperatures. This inhibition is considered to the calculation of NO_x-reduction rate with the parameter: σ_{NH_3} . At high temperatures, when the reductant adsorption is not expected, the NO_x-reduction also decreases. Therefore, the maximum NO_x-conversion is achieved at some intermediate level of ammonia coverage. [9]

NO_x-STORAGE

The oxides of nitrogen are also stored on the surface of zeolite-based SCR catalyst as nitrates or nitrites. The SCR catalyst can NO_x stored in the range of mg/l_{cat}. In comparison to ammonia storage, the order of magnitude (in range of g/l_{cat}) is three or four time higher than NO_x-storage. Hence it is assumed that only ammonia is absorbed onto the SCR surface and the NO_x reacts from the gaseous flow. [9]

The water has a negative influence on the NO_x-storage due to the water competition for the active sites. Hence the NO_x-storage becomes nearly zero in presence of water. The NO_x-storage is only produced due to the adsorption of NO₂. When NO₂ is adsorbed, a small NO production is observed as a consequence of the process. The **Eq. 0.27** and **Eq. 0.28** show the NO₂-adsorption process on Cu-zeolite. [31]



NH₃-OXIDATION

NH₃-oxidation is a secondary reaction over SCR catalyst. The adsorbed NH₃ is consumed by NO_x for its reduction. When the NH₃-storage is saturated, the NH₃-disappearance should be due to the NH₃-oxidation by oxygen. This oxidation takes place at temperatures above 300°C under transient and steady state. NH₃-oxidation can produce different species of nitrogen, such as N₂, NO_x or N₂O. In practice the N₂ selectivity is high. The most common reactions which take place are **Eq. 0.29** and **Eq. 0.30**.



In absence of NO_x, the NH₃-oxidation increases with the temperature. However, a strange behaviour is shown by NH₃-oxidation in presence of oxides of nitrogen (see **Figure 0.9**). This complex profile can be

explained by the competition between the NH_3 -oxidation and NO_x -reduction. At low temperature, the NH_3 -oxidation appears but this effect on NO_x -reduction is not significant. At intermediate temperatures the parasitic oxidation decreases due the acceleration of the NO_x -reduction. Finally, at high temperatures the reaction rate of NH_3 -oxidation increases again. The NH_3 -oxidation competes against NO_x -reduction. Hence the conversion of oxides of nitrogen decreases. [9]

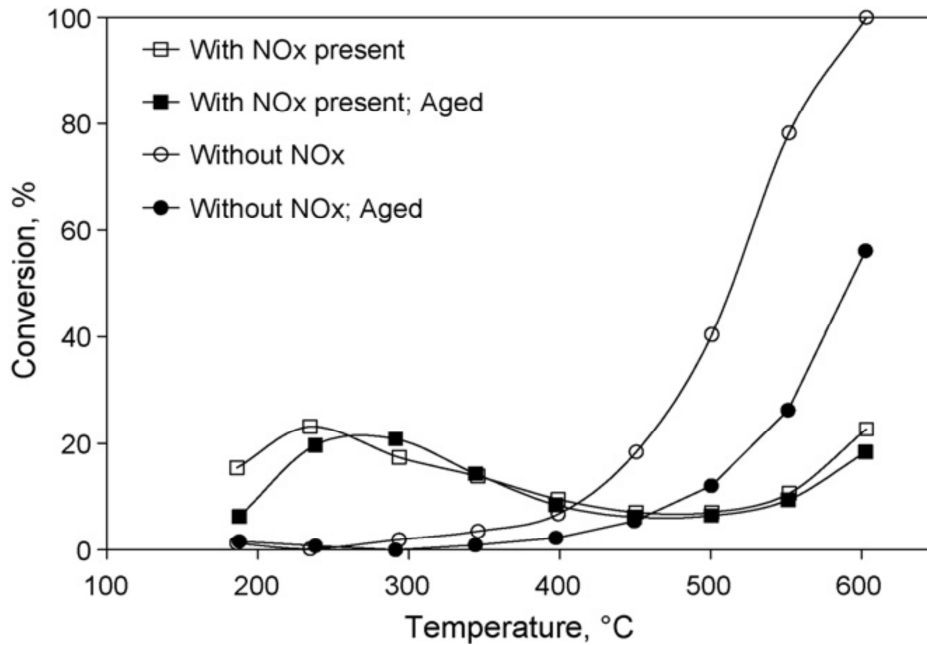
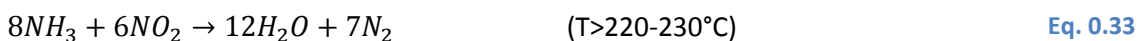
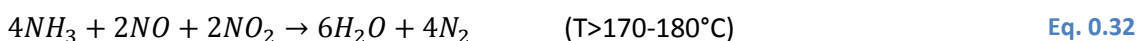
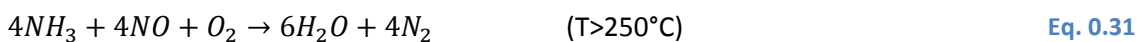


Figure 0.9. NH_3 -oxidation in presence and absence of NO_x [9]

NO_x- REDUCTION

As the temperature increases, the NO_x is reduced by ammonia. NO_2/NO_x ratio has significant influence on the NO_x -abatement efficiency on zeolite-based SCR catalysts. The catalyst consumes preferentially the NO_x species in abundance. Therefore the optimal NO_2/NO_x ratio is around 1:2, an equimolar mixture of NO and NO_2 .

NH_3 -SCR reactions are classified into three groups according to the feed NO_2/NO_x ratio: standard SCR, fast SCR and NO_2 SCR. The standard SCR reaction (**Eq. 0.31**) is the reduction of one molecule of NO with a molecule of NH_3 with the participation of O_2 . It takes place in absence of NO_2 (NO_2/NO_x ratio=0). Fast SCR reaction (**Eq. 0.32**) refers to the NH_3 -reaction and an equimolar ratio of NO and NO_2 (NO_2/NO_x ratio=0.5) and finally, the third reaction known as NO_2 -SCR (**Eq. 0.33**) is referred to the reduction of NO_2 (NO_2/NO_x ratio=1). Intermediate NO_2/NO_x ratios are also possible. [10] [32]



The ammonia/ NO_x ratio is known as alpha. The ideal value is 1:1, based on the stoichiometric reaction and supposing the complete urea hydrolysis into NH_3 . However, in practise, the SCR conversion is

lower than 100%, especially at low temperature. Therefore, alpha ratios higher than 1 are required. When the alpha ratio is excessive, NH_3 - slip appears which leads to an economy penalty. A compromise between the economic interest and maximum NO_x -conversion must be reached. For that, the alpha value is established nearly above of the ideal value. [33]

NH_4NO_3 -FORMATION

The formation of ammonium nitrate (NH_4NO_3) on the catalyst surface due to the combination of temperatures lower than 170°C and high NO_2/NO_x ratio contributes to the deactivation of the SCR catalyst (**Eq. 0.34**). The nitrate disappears at temperatures above 200°C , producing equimolar concentrations of N_2O and N_2 during a desorption process (see **Eq. 0.35**). [9]



NO-OXIDATION, NO_2 -REDUCTION AND N_2O -SELECTIVITY

The SCR catalyst exhibits low activity for NO-oxidation to NO_2 . Besides its reaction rate is only significant at high temperature above 500°C (see **Eq. 0.36**).



he
 NO_2

-decomposition comes at temperatures in excess of 450°C as a consequence of the thermodynamic. The activity of NO_2 -decomposition is low. However, unlike NO-oxidation, the NO_2 -decomposition accelerates faster with the temperature. [9]

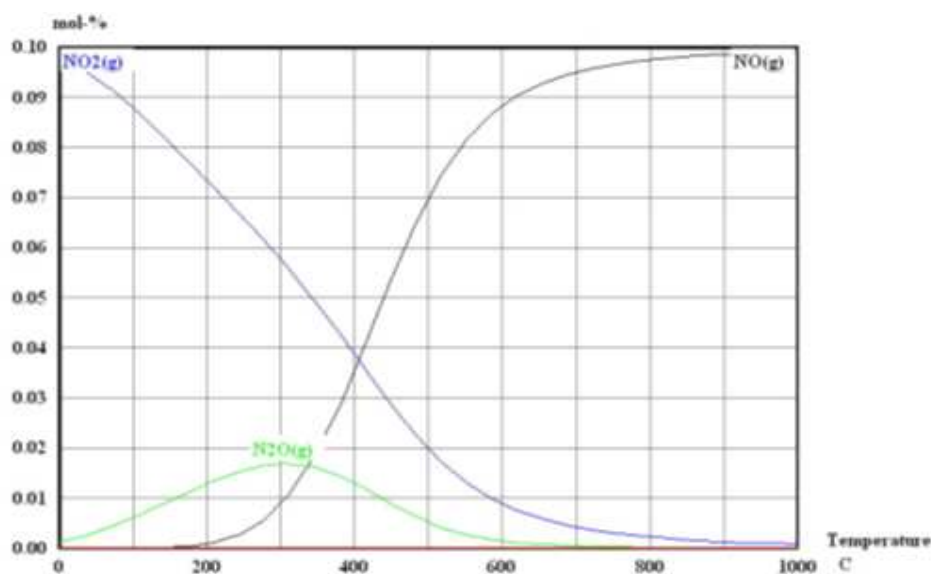


Figure 0.10. NO_2 -decomposition versus the temperature under steady state [24]

The **Figure 0.10** shows the thermodynamic equilibrium for the NO_x-decomposition. Under steady state at high temperature the NO₂ decomposes completely to NO. At round 300°C an additional spontaneous reaction appears: the NO₂-reduction into N₂O.

At low temperature and high NO₂/NO_x ratio the formation of N₂O takes place.



The **Eq. 0.37** shows the most common reaction to produce N₂O but other reactions can also take place, such as **Eq. 0.38**.

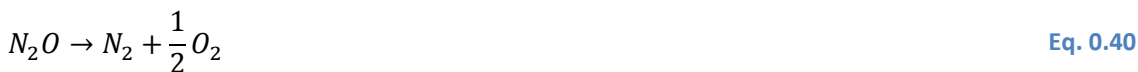


The N₂O selectivity is defined as the yield of the product in relation of the NO_x-conversion (see **Eq. 0.39**). [3]

$$S(N_2O) = \frac{2 * c(N_2O)_{inlet}}{(c(NH_3)_{inlet} + c(NO_x)_{inlet}) - (c(NH_3)_{outlet} + c(NO_x)_{outlet})} \quad \text{Eq. 0.39}$$

N₂O-DECOMPOSITION

There exists other secondary conversion during the SCR catalytic process which has not been considered yet, the N₂O-decomposition. N₂O decomposes at quite high temperatures (above 250°C), and this reaction can be accelerated by the presence of NO_x and/or NH₃ over Fe-zeolite. The N₂O-decomposition and the influence of NO_x and NH₃ over Fe-zeolite catalyst was observed in the study from Prof. Colombo at university of Milano. [34] [16]. N₂O-decomposition takes place at high temperatures to reach the thermodynamic equilibrium. Nitrous oxide decomposes into nitrogen molecule and oxygen (**Eq. 0.40**).



The
pre

sence of ammonia accelerates the N₂O-decomposition process. At high temperatures one molecule of ammonia reacts with a nitrous oxide molecule into N₂ and water stream as the below equation shows:



Oxides of nitrogen have also influence on N₂O-decomposition. Unlike NH₃, the NO_x is not consumed during the reaction. However, NO is oxidized to NO₂. [16]

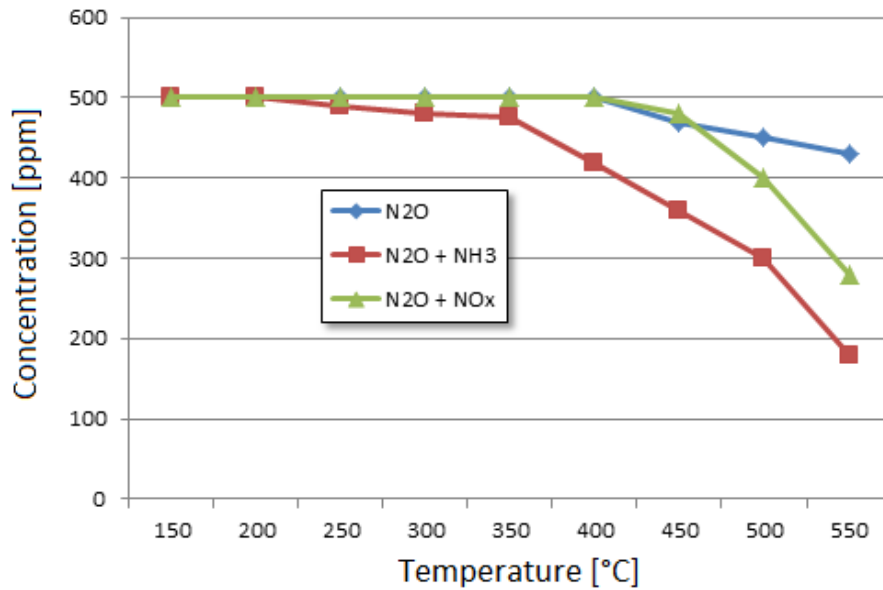


Figure 0.11. N₂O decomposition versus temperature. According to [16]

Figure 0.11 shows the N₂O-concentration for each experiment carried out by the University of Milano. In absence of NH₃ and NO_x, the N₂O-decomposition takes place at temperature above 400°C and increases as the temperature increases (blue line). The red line shows the positive NH₃-influence on N₂O-decomposition. It starts at 250°C and the conversion is nearly complete at 500°C. In presence of NO_x (green line), the N₂O-conversion also starts at 400°C however the total N₂O -conversion is higher. [34] [16]

NO₂ TO NO REDUCTION WITH CO AND/OR HCs AT LOW TEMPERATURES

The SCR behaviour at engine working temperature is well known. However, at low temperature this behaviour is less understood. During the first minutes after the cold start, when temperature is below a temperature limit, the NH₃ injection is stopped and DOC catalyst becomes inactive. Some experiments have carried out to predict this behaviour.

During the cold phase, a NO_x peak has been observed over the engine bench and lab test bench. This phenomenon is a consequence of the evaporation of the condensed water on the exhaust aftertreatment at low temperature. When the temperature increases, the water evaporates and reaches the SCR catalyst producing the NO₂-desorption. However, a NO-desorption peak is observed over the engine test bench instead of the NO₂ peak observed over the lab bench. A reason of this difference could be the presence of CO and HCs in the exhaust gas which is not converted over DOC and DPF at low temperature.

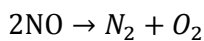
ANEXO G - NO_x REDUCTION ALTERNATIVES

The following list shows some of alternative systems to SCR catalyst for the NO_x-abatement under lean conditions: [6]

- Decomposition of nitric oxide
- Selective catalytic reduction with hydrocarbons (lean NO_x catalyst)
- NO_x adsorbed-catalyst systems

NO-decomposition

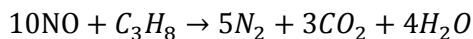
The pressure and temperature reached in diesel exhaust gases favour the NO-decomposition. However, the rate for the spontaneous reaction is nearly zero. Hence some mechanics have been developed to accelerate the process but the improvement has been non- significant. One of best suggested substrate for the NO-decomposition is the copper exchanged zeolite. However, due to the fast inhibition by water and its sensibility to poisoning by SO₂, it becomes effective only at low space velocities. This low activity and its low selectivity have made difficult its commercialization. [6]



Eq. 0.42

Lean NO_x catalyst

Lean NO_x catalyst (LNC) or DeNO_x is the name of the catalyst that uses hydrocarbons to reduce the oxides of nitrogen under lean conditions. The representative reaction which takes place is written below:



Eq. 0.43

LNC can use for NO_x-reduction either only the hydrocarbons emitted by the diesel engine (passive DeNO_x) or the extra hydrocarbons added to the exhaust gas, upstream of the catalyst (active DeNO_x). Active DeNO_x achieves higher efficiency at a cost of increasing the complexity and the operation cost of the catalyst. Simultaneously, two types of substrate are manufactured for reduction system: platinum based catalyst and metal based e.g. copper exchanged zeolite.

The main drawback of these catalysts is the narrow temperature window with a conversion efficiency round 40-60%. Out of this temperature window the efficiency decreases to round 10-20%. As a consequence of the low efficiency, currently Lean NO_x catalyst has not high impact on the market. A real LNC application is its combination with SCR known as four-way catalyst because it can reduced the four main pollutants for diesel engine: CO, HC, PM and NO_x. [6]

NO_x Adsorber Catalyst (NO_x-traps)

NO_x Adsorber Catalysts or NO_x-traps are also Known as passive SCR because they do not require the insertion of an additional reductant to achieve the reaction. NO_x-traps contain noble metals such as Pt, Pd and Rh. Due to the high price of noble metals, NO_x-traps have usually been considered for smaller engines (<2.0-2.5 L). Their basic structure, generally based on Rh/Pt formulation, is similar to the three-way catalysts.

The NO_x-traps can reach an efficiency of 90% NO_x-reduction over wide temperature window between 200-600°C. In optimal temperature window between 250-480°C, the reduction efficiency can reach up to 100%. Usually this system is combined with DeNO_x catalyst to increase the efficiency of the last one.

Figure 0.12 shows the conversion ratio for NO_x-traps depended on the temperature. [4] [6]

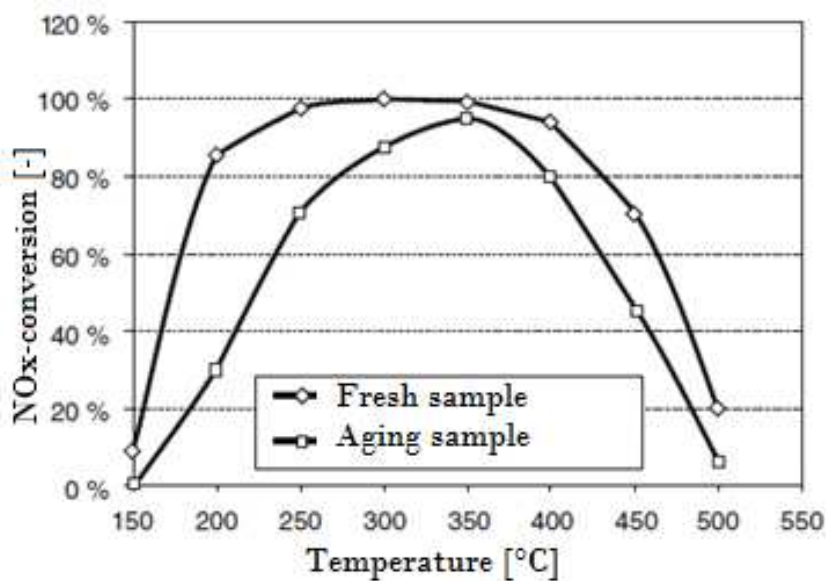


Figure 0.12. NO_x-conversion of NO_x Adsorber Catalyst [4]

During the NO_x-reduction, two processes should take place: chemisorption and regeneration. Under lean conditions, NO_x is stored on the washcoat by means of the formation of metal nitrate (MeNO_3). On the other hand, the regeneration of the catalyst by desorption takes place under rich conditions. Therefore, the engine system has to be equipped with advanced electronic fuel injection system to reach the fuel change requirements. It involves an increase in the cost of the system and fuel economy penalty.

Other drawback, which NO_x adsorbers show, is the susceptibility to sulphur poisoning. To avoid the problem, special ultra-low sulphur diesels (ULSD) are commercialized for NO_x traps. Additionally, other desulfation strategies are also required.

The Selective NO_x Recirculation (SNR) researched by Dr. Krutusch 1998 consists in the parallel installation of two NO_x traps downstream of the engine. By means of the valve control both adsorbers alternate between adsorption and regeneration. During the regeneration the oxides of nitrogen downstream of the catalyst are recirculated to the intake tube. This way, the produced NO_x can be reduced inside the cylinder during the combustion. The recirculation of exhaust gas to the cylinder in order to reduce NO_x production is known as exhaust gas recirculation (EGR). Nowadays, this technology is on-going development. [4] [6] [35]

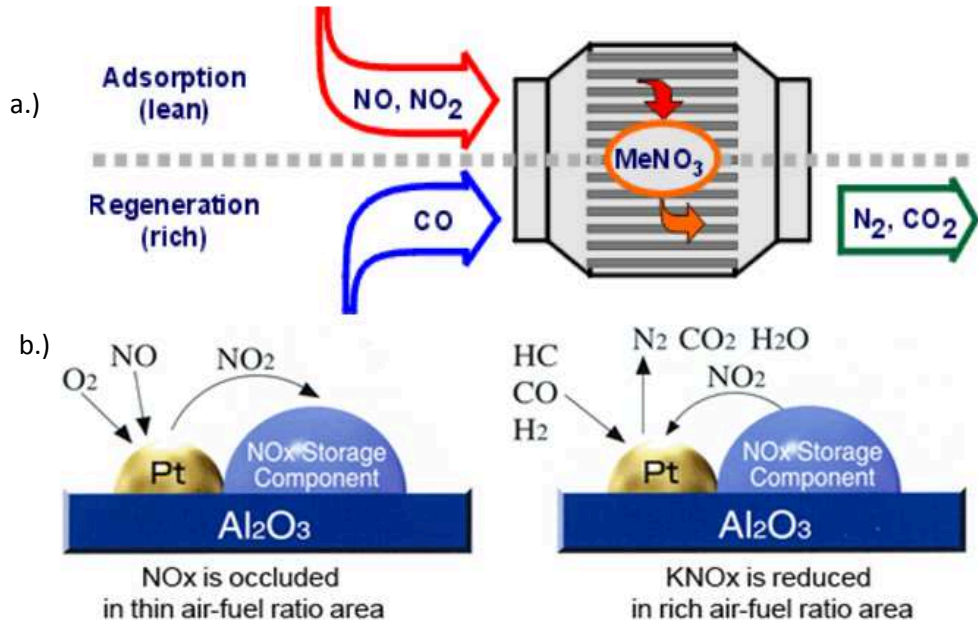


Figure 0.13. a) Layout of NOx adsorber. b) Adsorption mechanism. According to [6] [4]

The alkali and Alkaline, such as Ba, K and Cs, are used as storage material for NO_x- traps due to their high storage properties. These materials react with NO₂ to form nitrate. After that, the NO contained by exhaust gas is oxidized to NO₂ as **Eq. 0.44** und **Eq. 0.45** show.



As the memory load increases, the effectiveness of nitrification decreases. Therefore, the substrate must be usually regenerated under lean conditions. This process is show in **Eq. 0.46**.



During the regeneration, under rich conditions HCs and CO react with the desorbed NO₂. [4]



ANEXO H - MEASUREMENT EQUIPMENT

In the analysis tower, which contains the measurement equipment, the concentration of each gas component is detected. The analysis tower consists of 3 main systems: AMA (Abgasmessanlage in German), which is composed by four analysers (FID-2010 μ P, Uras 14, Caldos, Magnos 106), CLD and CIMS analyser.

Analyser	Exhaust gas component	Manufacture	Measurement basics	Measurement range
FID-2010μP	HC	Amluk	Flame-Ionization Detector-(FID)	0-10000 ppm
Uras 14	CO/CO₂	Hartmann & Braun	Non-Dispersive Infrared spectrometry-(NDIR)	0-10% Vol CO 0-20 % Vol CO₂
CLD 700	NO_x	Eco-physiks	Chemiluminescence Detector-(CLD)	0-10000 ppm
Caldos	H₂	Hartmann & Braun	Thermal Conductivity Detector-(TCD)	0-30000 ppm
CIMS6	NH₃	VF-AnalyseTechnik	Chemical Ionization Mass Spectrometry-(CIMS)	0-10000 ppm
Magnos 106	O₂	ABB	Paramagnetic torque moment compensation	0-10000ppm

Figure 0.14. Measurement equipment of the analyser tower [4]

The *FID analyser* (Flame Ionization Detector) measures the unburned hydrocarbon concentration. It counts the organic carbon atoms content in HCs. By imposing an electric field on a hydrogen flame, low ionic current is emitted. If a hydrocarbon concentration is supplied, the ionic current increases proportional to carbon atoms. The FID analyser is generally calibrated by means of propane (C₃H₈ in ppm), but a different calibration is also possible.

Paramagnetic oxygen analyzer measures the O₂-concentration. The analyser uses the paramagnetic torque moment compensation to know the O₂-concentration. When the oxygen concentration is introduced in the magnetic field, the wire coil turns. The required voltage to reach the reset position of the coil is linear to the oxygen concentration.

The Chemiluminescence Detector (CLD) measures the NO_x-concentration. A mass-flow of the exhaust gas is divided into two flows. The first line leads to a convertor at 230°C, where the NO₂ molecules are reduced to NO. Both lines lead alternatively to a vacuum reactor at 25 mbar (abs), where the NO-oxidation to NO₂ by O₃ takes place. The reaction emits luminescence, which is measured by a photoelectric detector. The light intensity (proportional to the NO-concentration) is collected and known the exhaust gas mass-flow in the analyser (1.2 L/min); the NO_x-concentration is calculated. The first line measures the total NO_x-concentration and the second one only NO-concentration (see **Figure 0.15**). [36] [37]

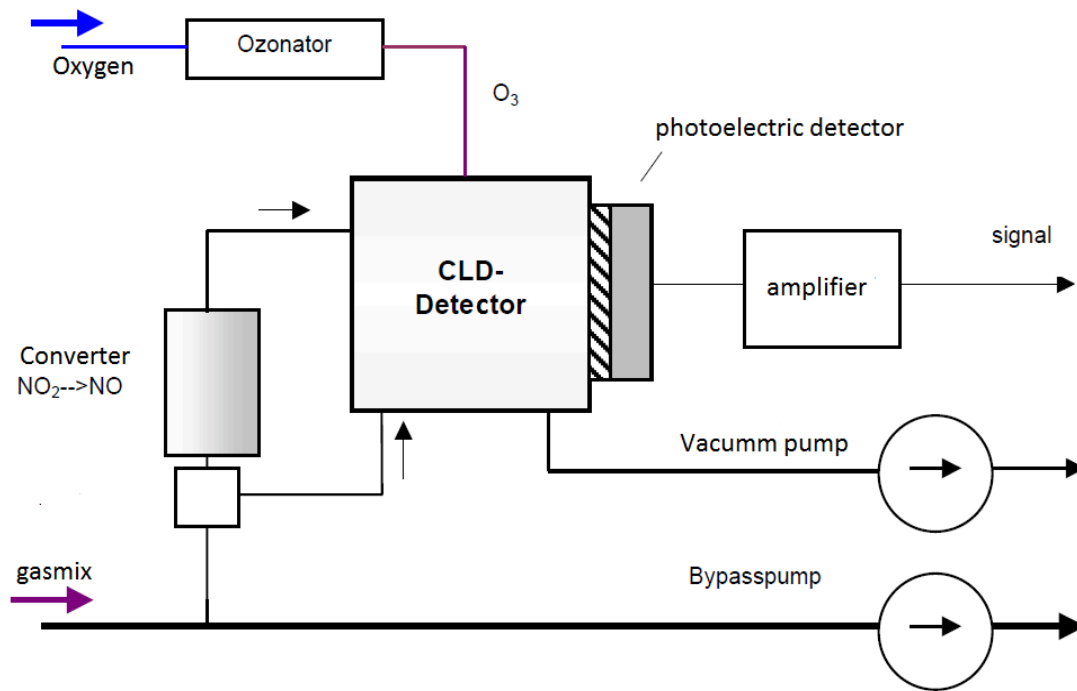


Figure 0.15. Layout of a CLD detector [36]

NDIR-analyser (Non-Dispersive Infrared spectrometry) is used to measure the CO- and CO₂-concentration. The infrared radiation is absorbed by gases such as CO, CO₂ or SO₂ (in a infrared zone between 2.5-12 μm). As the Lambert-Beersches Absorption equation (**Eq. 0.48**) explains, the infrared radiation absorbed in a tray depends on the gas concentration and the extinction coefficient. [36] [37]

$$I = I_0 * e^{-EK*c*d}$$

Eq. 0.48

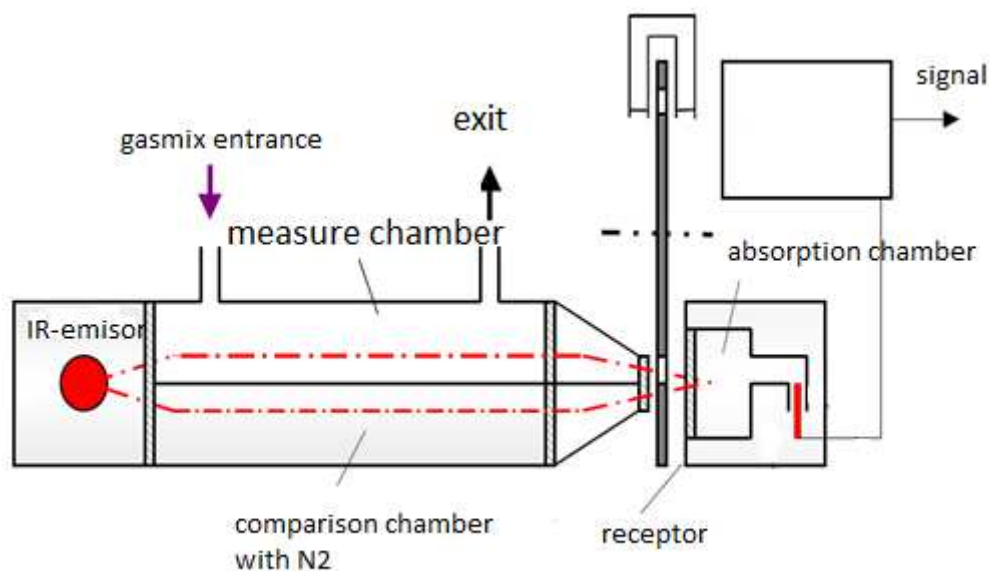


Figure 0.16. Layout of a NDIR analyser [36]

The *Thermal conductivity detector* (TCD) is used to measure the H_2 -concentration. TCD analyzer uses the different thermal conductivity of each gas components to measure their concentration. The voltage differential between A-B is zero when there is not a gas element in the chamber. If the gasmix is inserted, the thermal conductivity of the element, whose concentration will be measured, has an influenced on the resistant value. Therefore, a voltage differential is between A-B. This voltage is proportional to the concentration of the component. [36] [37]

The *CIMS analyzer* (Chemical Ionization Mass Spectrometry) is used for the analysis of the NH_3 -concentration. The gasmix flow is introduced into the flow tube by means of a pump. At the same time, an amount of reactant ions is supplied. In flow reactor, the NH_3 molecules react with the reactant ions to new product ions. The mass spectrometer measures the new ion concentration, which is proportional to the NH_3 -concentration. [17]

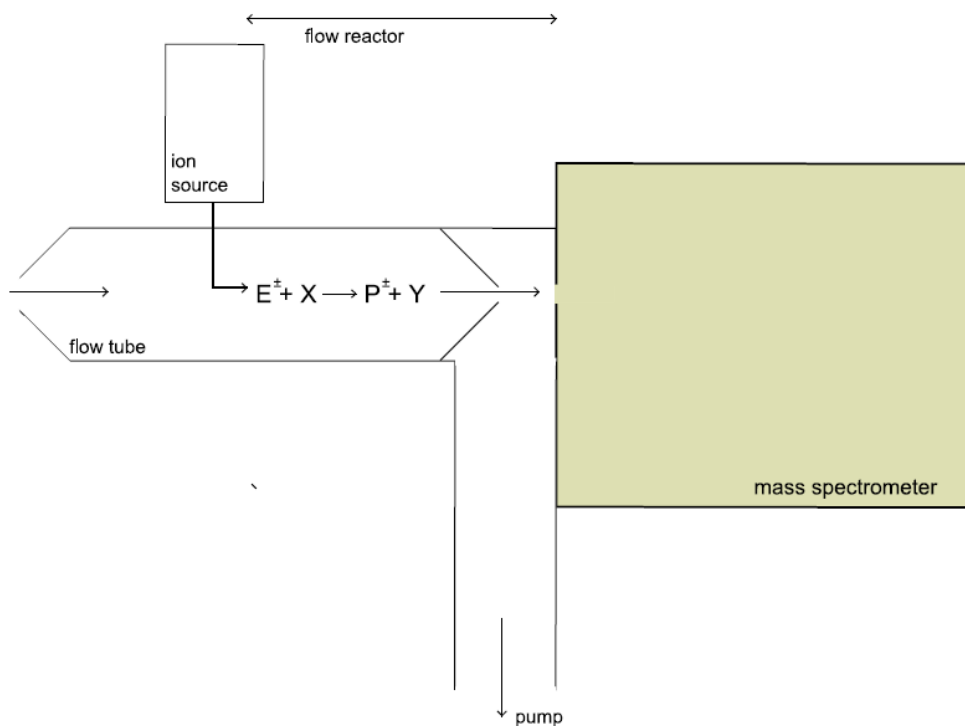


Figure 0.17. Layout of CIMS analyser [17]

ANEXO I - CONSTRUCTION OF AGING BENCH

To carry out the sample preconditioning, e.g. the hydrothermal aging and degreening, a special test rig is used. It consists mainly of a gas synthetic plant, an oven, the HC- and water dosing and the software of control. High temperature and air flow with water steam are required to establish hydrothermal aging conditions. The oven of the aging bench lets to reach temperatures up to 1000°C. By means of the gas synthetic plant and the HC- and water dosing, the air flow is supplied inside the reactor, running through the sample. [4]

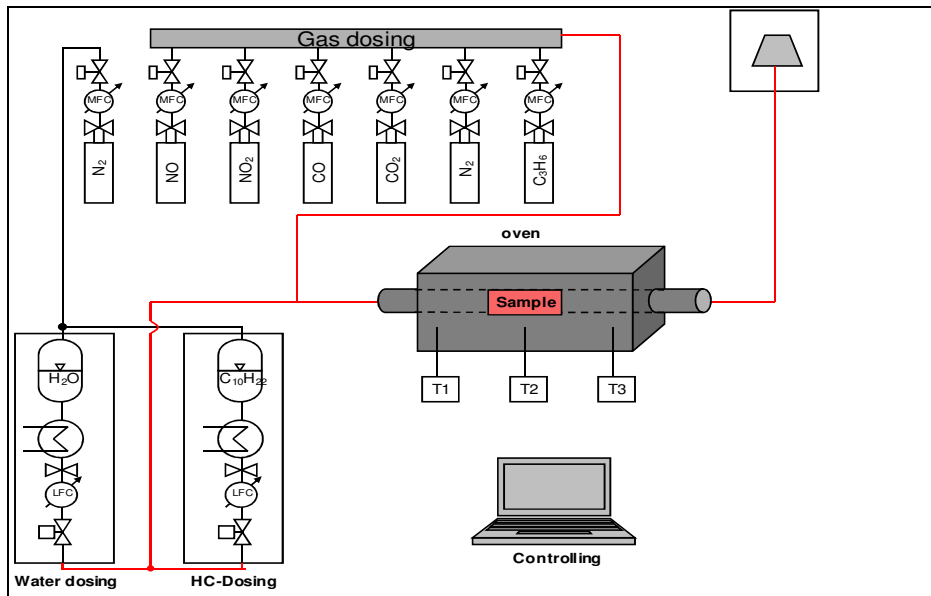


Figure 0.18. Layout of aging bench [4]

ANEXO J - CHARACTERIZATION OF THE STEADY STATE REACTOR

For the temperature characterization of steady state reactor, two temperature tests are performed. The first one consists of a temperature ramp up to 550°C. Once the temperature is stable, an inverse temperature ramp to zero is run (see **Figure 0.19**). The second test consists of heating temperature steps at 100°C, 150°C, 200°C, 250°C, 300°C, 400°C, 450°C, 500°C and 550°C. When the steady state is reached at 550°C, the same temperature steps are repeated during the cooling down (see **Figure 0.20**). The experimental time must be enough to reach steady state after each condition.

The temperature distribution is controlled by three thermocouples as explained in section **3.2. DESCRIPCIÓN TÉCNICA DEL REACTOR ESTACIONARIO**. The T3 thermocouple measures the temperature of the pre-chamber wall. This temperature is shown with a dotted green line during the characterization experiments. The temperature upstream of the sample is controlled by the T15 thermocouple and displayed with blue line. Finally the T16 thermocouple located to 5mm in front of the outlet catalytic wall measures the outlet temperature of the sample (red line). For the initial configuration the T3 temperature is used as controlling temperature.

A dummy sample of 32mm length and a diameter of 20mm is inserted inside the reactor (see **3.2. DESCRIPCIÓN TÉCNICA DEL REACTOR ESTACIONARIO**) Nitrogen is fed during the whole characterization and its mass flow is set at 10l/min to ensure a SV of ca. 60000h⁻¹.

In **Figure 0.19** the different required time during the heating up and cooling down can be observed. The required time during cooling is almost two times longer than during heating. Besides a temperature offset is detected between the reactor wall temperature, inlet and outlet temperature. The offset increases as the set temperature increases. This phenomenon is a consequence of the reactor configuration (see **3.2. DESCRIPCIÓN TÉCNICA DEL REACTOR ESTACIONARIO**).

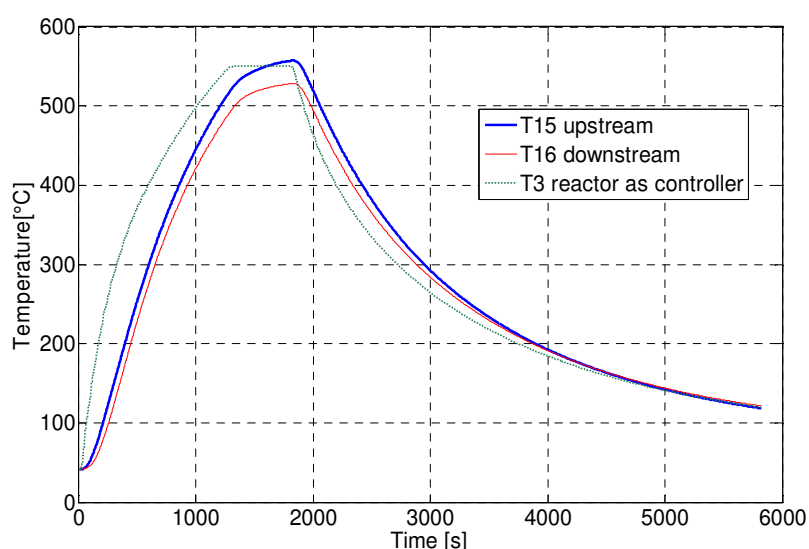


Figure 0.19. Temperature ramp for the characterization of steady state reactor. T3 as controlling temperature

Table 0.1 shows the inlet temperature slope for the temperature ramp up to 550°C during heating. At 150°C, 200°C, 250°C, 300°C, 400°C, 450°C 500°C and 550°C the temperature slope is calculated. The lowest slope is 16.87 K/min when the temperature increases from 100°C to 550°C. Although the maximum set temperature is 550°C, the inlet temperature reaches a maximum of 557.5°C. It means that the temperature offset at 550°C is ca. 7.5K.

	t_initial [s]	t_final [s]	ΔT [°C]	Δt [s]	m [K/min]
150 -100°C	208.9	305.9	50	97	30.92
200 -100°C	208.9	400.9	100	192	31.25
250 -100°C	208.9	494.8	150	285.9	31.47
300 -100°C	208.9	599.8	200	390.9	30.69
400 -100°C	208.9	858.8	300	649.9	27.69
450 -100°C	208.9	1019	350	810.1	25.92
500 -100°C (Tmax=557.5°C)	208.9	1209	400	1000.1	23.99
550 -100°C (Tmax=557.5°C)	208.9	1836	457.5	1627.1	16.87

Table 0.1. Temperature ramp for the characterization of steady state reactor during heating. T3 as controlling temperature

Table 0.2 shows the inlet temperature slope for the temperature ramp experiment from 550°C during cooling. As was observed in **Figure 0.19**, the temperature slope during cooling is lower than during heating. The lowest slope is 8.29 K/min when the temperature decreases from 550°C to 100°C.

	t_initial [s]	t_final [s]	ΔT [°C]	Δt [s]	m [K/min]
557.5 - 500°C	1836	2056	57.5	220	15.68
557.5 - 450°C	1836	2225	107.5	389	16.58
557.5 - 400°C	1836	2416	157.5	580	16.29
557.5 - 300°C	1836	2967	257.5	1131	13.66
557.5 - 250°C	1836	3344	307.5	1508	12.23
557.5 - 200°C	1836	3882	357.5	2046	10.48
557.5 - 150°C	1836	4782	407.5	2946	8.29

Table 0.2. Temperature ramp for the characterization of steady state reactor during cooling. T3 as controlling temperature

In **Figure 0.20** the temperature response to temperature steps are displayed. The difference of the required time during heating and cooling can also be observed during this test. Simultaneously, a temperature offset is also detected.

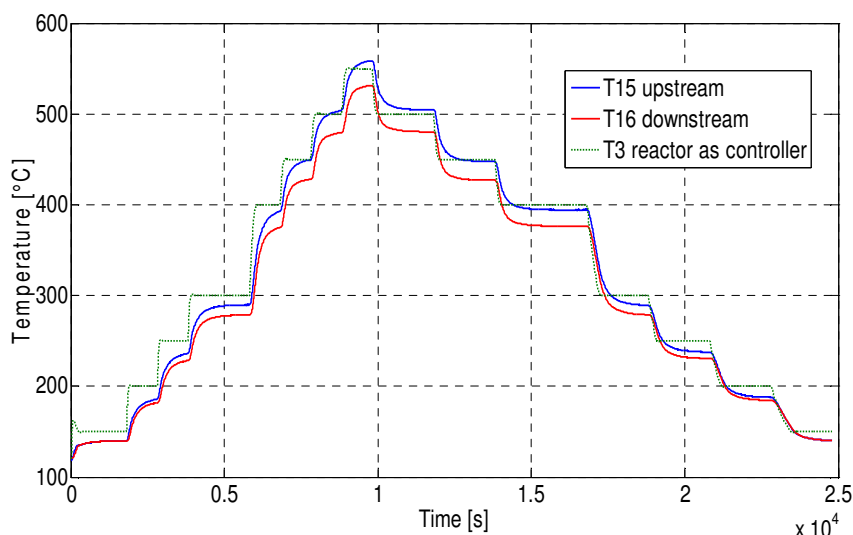


Figure 0.20. Temperature steps for the characterization of steady state reactor during heating and cooling. T3 as controlling temperature

Table 0.3 shows the inlet temperature slope after each step and the temperature offset between the set temperature and the inlet temperature during the heating. The temperature offset is shown in the seventh column of the table. The maximum offset value of 17.9K is observed during the step from 150 to 200°C. From 450°C the temperature offset becomes negative. It means that the inlet temperature is higher than set temperature. The temperature slope during the temperature steps is lower than during temperature ramp. The minimum slope round 3K/min is observed during the step from 150 to 200°C.

	T_initial [°C]	T_final [°C]	t_initial [s]	t_final [s]	ΔT [°C]	Δt [s]	T_offset [°C]	m [K/min]
150 -200°C	140.8	182.1	1869	2687	41.3	818	17.9	3.03
200 -250°C	182.1	235.4	2858	3667	53.3	809	14.6	3.95
250 -300°C	235.4	289.8	3828	4719	54.4	891	10.2	3.66
300 -400°C	289.8	392.3	5829	6858	102.5	1029	7.7	5.98
400 -450°C	392.3	449	6858	7731	56.7	873	1	3.90
450 -500°C	449	504.8	7852	8565	55.8	713	-4.8	4.69
500 -550°C	504.8	558	8836	9648	53.2	812	-8	3.93

Table 0.3. Temperature steps for the characterization of steady state reactor during heating. T3 as controlling temperature

Table 0.4 shows the same information as the **Table 0.3** but during the cooling. The maximum temperature offset of 11.2K is observed at 250 and 200°C. The temperature slope is lower than during heating and the minimum slope is round 2K/min at high temperatures. The temperature slope becomes two times higher when the temperature decreases from 300°C to 400°C due to the high temperature step.

	T_initial [°C]	T_final [°C]	t_initial [s]	t_final [s]	ΔT [°C]	Δt [s]	T_offset [°C]	m [K/min]
550-500°C	558	504	9853	10950	-54	1097	-4	-2.95
500-450°C	504	447.6	11800	12930	-56.4	1130	2.4	-2.99
450-400°C	447.6	394.5	13830	15280	-53.1	1450	5.5	-2.19
400-300°C	394.5	289.6	16820	18340	-104.9	1520	10.4	-4.14
300-250°C	289.6	238.8	18830	20100	-50.8	1270	11.2	-2.40
250-200°C	238.8	188.8	20840	22140	-50	1300	11.2	-2.31
200-150°C	188.8	141	22850	24260	-47.8	1410	9	-2.03

Table 0.4. Temperature steps for the characterization of steady state reactor during cooling. T3 as controlling temperature

T15 thermocouple reproduces better the catalytic temperature than the other two thermocouples due to its strategic position. Therefore, to avoid the temperature offset between the set value and the inlet temperature, T3 is replaced by T15 as controlling temperature. The rest of the conditions are kept identical as in the previous tests.

Figure 0.21 shows the temperature distribution during the temperature ramp during heating and cooling. **Figure 0.22** displays the temperature distribution during the temperature steps in heating and in cooling. During both experiments, T15 is used as controlling temperature. It can be observed the disappearance of the temperature offset under the new conditions. However, an oscillation around the set temperature is observed. This fact indicates that the parameters of the temperature controller are not appropriated for the inlet temperature control. On the other hand the time of response is similar to the experiments with T3 as controlling temperature.

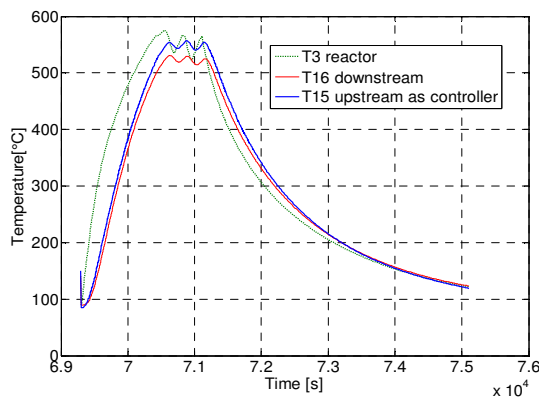


Figure 0.21. Temperature ramp for the characterization of steady state reactor. T15 as controlling temperature

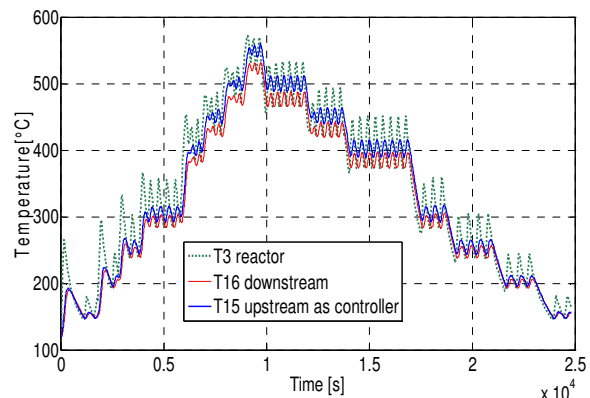


Figure 0.22. Temperature steps for the characterization of steady state reactor. T15 as controlling temperature

To solve the oscillation problems, the control parameters are adapted for the new conditions. **Figure 0.23** shows the temperature distribution during the temperature ramp when the T15 is used as controlling temperature after changing the parameters of control. **Figure 0.24** displays the temperature distribution during the temperature step test when T15 is used as controlling temperature after changing the parameters of control.

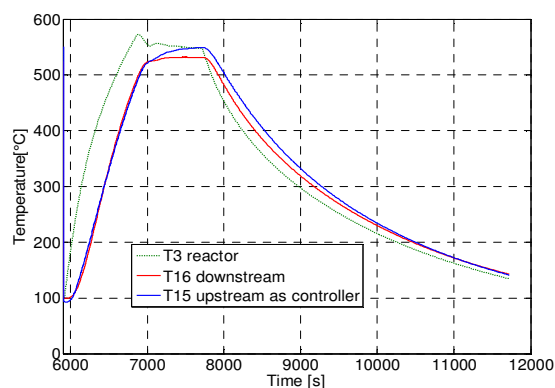


Figure 0.23. Temperature ramp for the characterization of steady state reactor. T15 as controlling temperature under new parameters

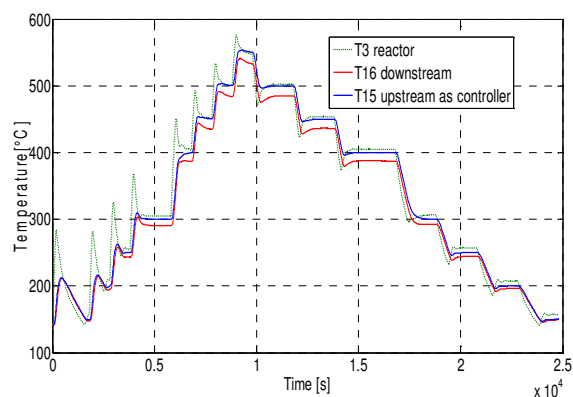


Figure 0.24. Temperature steps for the characterization of steady state reactor. T15 as controlling temperature under new parameters

Both figures show that the oscillation round the set value has disappeared. This fact indicates that the new parameters of control work properly. On the other hand the time of response has not changed compared to the experiment with T3 as controlling temperature. In **Figure 0.24** a overshooting can be observed at low temperature. The control parameters were adapted for high temperatures. Therefore, at low temperatures, the temperature response shows higher oscillation around the set value.

ANEXO K - CHARACTERIZATION OF THE DYNAMIC REACTOR

To achieve better knowledge of the temperature distribution inside the dynamic reactor a process of characterization is carried out. The systematic test profile consists of some temperature steps until steady state. The initial temperature is 100°C. It is followed by two temperature steps up to 200°C and 300°C. After that, the temperature is cooled down to zero. Finally, the temperature increases up to 400°C and decreases to 200°C. During the study the set temperature is displayed in black colour. The oven temperature is constant at 850°C during the dynamic reactor characterization.

For the experiments a dummy honeycomb sample is used. The sample is 32mm long and has a diameter of 20mm. It is inserted horizontally in the reactor inside of a glass ring of 90mm length. The sample is located 60mm from the upstream reactor entrance. To avoid bypass, both catalytic sample and glass ring are surrounded by an insulation material. The reactor is completely insulated excepting the rear part of the reactor from which the sample is inserted. During the experiment 10l/min of nitrogen are fed to ensure a space velocity of ca. 60000 h⁻¹.

The initial configuration is known as the configuration 1 (see **3.2. DESCRIPCIÓN TÉCNICA DEL REACTOR DINÁMICO**). For this configuration the cold N₂ flow is directly inserted in the reactor block. Hence the gasmix is mixed firstly with hot N₂ flow and then with cold N₂ flow. Configuration 1 will be used for the initial test. A new configuration 2 will be also used for the characterization. In configuration 2 the cold N₂ flow is inserted through the gasmix tube. Therefore the gasmix is mixed firstly with cold N₂ and then with hot N₂ flow.

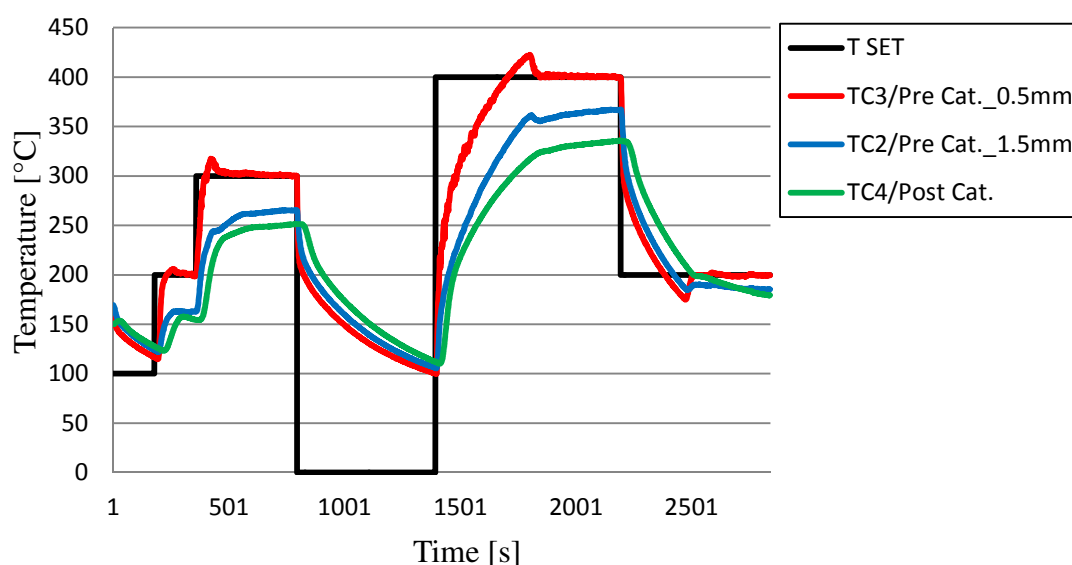


Figure 0.25. Initial test 1.1 for the dynamic reactor characterization

Figure 0.25 shows the result for the initial test. During this experiment the reactor is completely empty. The red line belongs to the temperature from TC3 that is used as controlling temperature. The thermocouple which measures this temperature is located in front of upstream wall of the dummy sample. The results show the fast response of the controller to the temperature steps. Therefore, it can be stated that the control of TC3 works properly. The green profile reproduces the temperature after the catalyst from

TC4 thermocouple and the blue one before the catalyst from TC2. The comparison of temperature profiles shows a temperature offset under steady state. It is around 70K at 400°C.

The two possible causes of the temperature offset inside the reactor could be:

- Strong heat loss
- Non-uniform hot-cold N_2 distribution

Unlike the steady state reactor, the dynamic reactor is equipped with a single wall structure between the environment and the interior. This situation can lead to a strong heat loss. On the other hand, for the configuration 1, the hot-cold N_2 flows are mixed inside the reactor before the catalytic sample. There is the possibility that the flows have not enough time and space to mix completely. In this case, the temperature offset could be an effect of non-uniform hot-cold N_2 distribution.

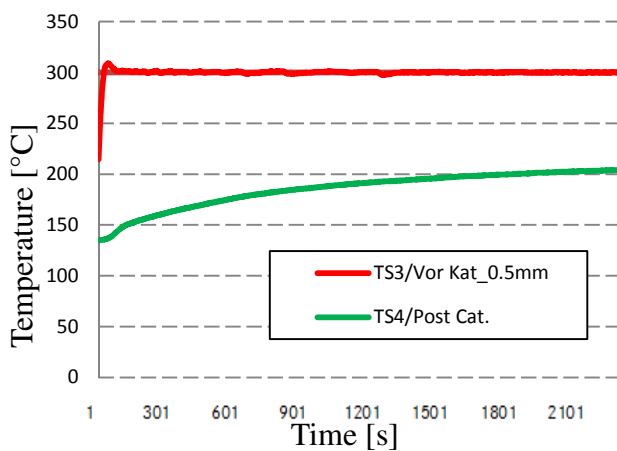


Figure 0.26. Dynamic reactor test at constant 300°C with insulation

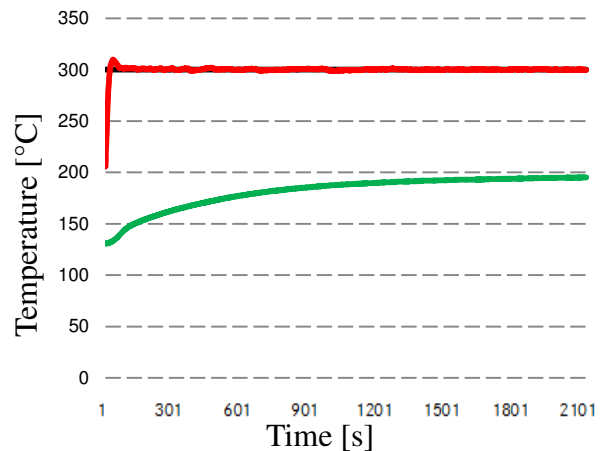


Figure 0.27. Dynamic reactor test at constant 300°C without insulation

To check whether the heat loss is the cause of the temperature deviation, a constant temperature test is performed, firstly with insulation and secondly without insulation. The body of the reactor is always insulated and only the insulation of reactor rear is changed for this experiment. The test is carried out at constant temperature of 300°C (see **Figure 0.26** and **Figure 0.27**). The temperature offset between pre- and post- catalyst (red and green profile respectively) is around 97K without insulation and 95K with insulation. The temperature distribution has not been improved significantly by the new conditions with insulation. Therefore, the results show that the temperature offset is not consequence of heat loss and is probably a consequence of the bad hot-cold N_2 mixing.

Figure 0.28 shows the layout of the followed experiments to determinate the influence of the hot-cold N_2 mixing on the temperature distribution. The original configuration 1 is maintained during the first block of experiments. During the initial test, the reactor was completely empty (test 1.1). In the second test (test 1.2), the monolith sample is inserted in order to observe whether the sample has some influence on the cold-hot N_2 mixing. A baffle is used inside the reactor in the front part of the reactor and upstream of the sample for the test 1.3. The baffle consists of a wire steel wool and its goal is the production of higher turbulence which contributes to mix both N_2 flows. Finally, during the test 1.4 the baffle and sample are inserted together to detect the influence of both elements. After the experiment with the configuration 1, the sample tests will be repeated with the new configuration 2.

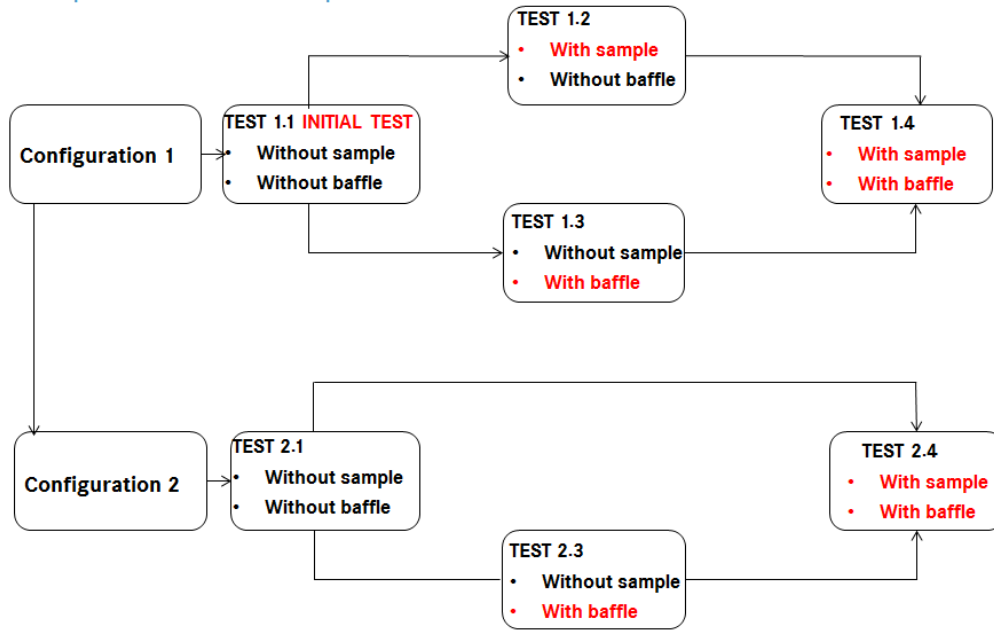


Figure 0.28. Layout of the experiments for the dynamic reactor characterization

Figure 0.29 shows the results for the basic temperature step profile with sample and without baffle (test 1.2). The temperature offset is still almost 70K under steady state at 400°C. Therefore, the sample has non-significant influence on the temperature distribution.

Observing the controlling temperature (TC3) response during test 1.1 and test 1.2, the transient temperature behaviour differs for both conditions. This phenomenon cannot be explained with the presence of the sample. Therefore, this is a strange behaviour of the controller due to its complexity.

In Figure 0.30 the results of the test 1.3 without sample and with baffle are shown. The new conditions with baffle achieve better hot-cold N₂ mixing and the temperature offset is significantly reduced in comparison to the initial conditions. However, the temperature offset is still around 25K in some point under steady state. In conclusion, it can be stated that the non-uniformity of the N₂ cold-hot mixing is probably the cause of the temperature offset.

Another observed phenomenon is the temperature switch. The TC3 temperature (red line) for the initial test was higher than the TC2 temperature (blue line) in contrast to the new test conditions, where the TC2 temperature is higher than the TC3 temperature. This also indicates an irregular N₂ mixing.

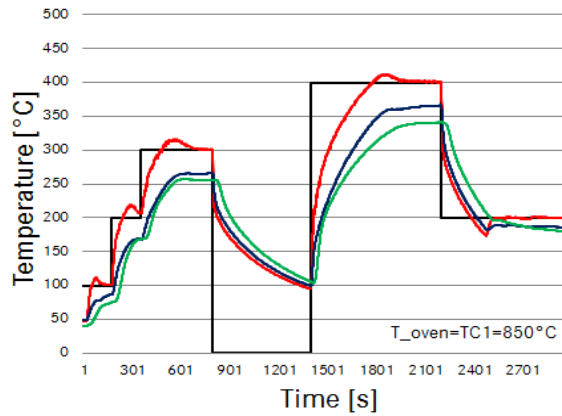


Figure 0.29. Test 1.2 for the dynamic reactor characterization with sample and without baffle

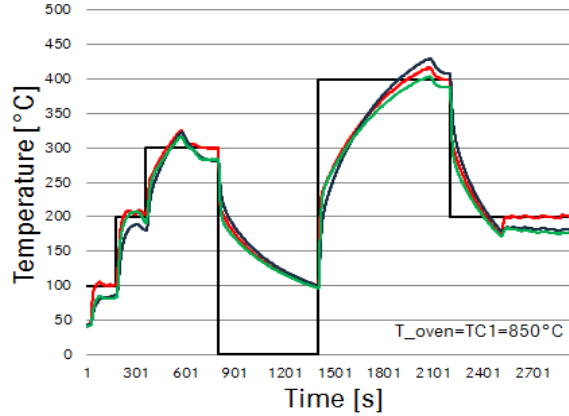


Figure 0.30. Test 1.3 for the dynamic reactor characterization without sample and with baffle

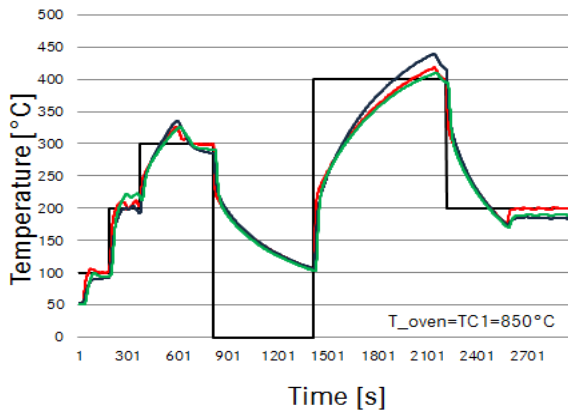
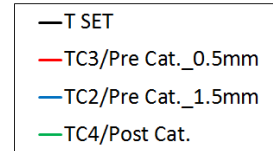


Figure 0.31. Test 1.4 for the dynamic reactor characterization with sample and baffle



Finally **Figure 0.31** shows the test 1.4 results with sample and baffle. By the comparison to test 1.3, it can be stated that the sample has non-significant influence on the temperature distribution.

The systematic temperature tests show a possible dependence of the temperature offset on the non-uniform hot-cold N_2 mixing. Therefore, the configuration 1, where the hot and cold flows are mixed inside the reactor, is changed for the configuration 2. By means of configuration 2 the hot and cold flows are mixed before the reactor. Therefore, both N_2 flows have longer time to mix.

The new configuration 2 experiments start with the initial test without sample or baffle (test 2.1). Then, the baffle is inserted in the reactor to observe its influence. Finally, test 2.4 is carried out with sample and baffle to detect the influence of both elements.

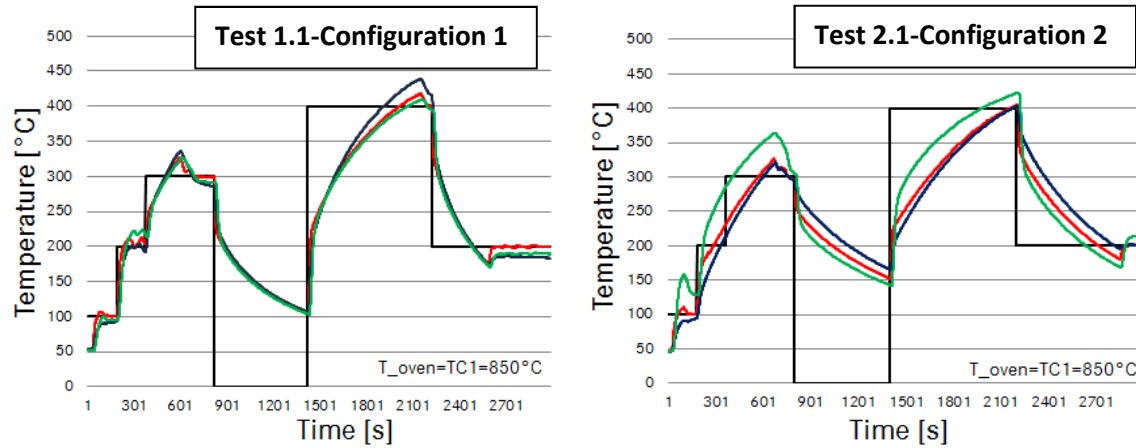


Figure 0.32. Comparison of test 1.1 with configuration 1 and test 2.1 with configuration 2 without sample and without baffle for the dynamic reactor characterization

With the new configuration, several strange effects are observed. Firstly, the post-catalyst temperature is higher than pre-catalyst temperature. This behavior is in contradiction to the configuration 1. Secondly, the baffle has a negative influence on hot-cold N_2 mixing for the new configuration 2 and the sample has a positive effect on hot-cold N_2 mixing.

By the comparison between configuration 1 and 2 (see **Figure 0.32**) without sample and without baffle, it can be observed that the minimum temperature reached during the cooling down to 0°C is 150°C for the configuration 2 whereas the minimum temperature is 100°C for configuration 1 in the same time. It indicates the slower response of the controller during the cooling down for configuration 2. In conclusion, the new configuration 2 has not improved the hot-cold N_2 mixing and the new configuration shows less cooling dynamics.

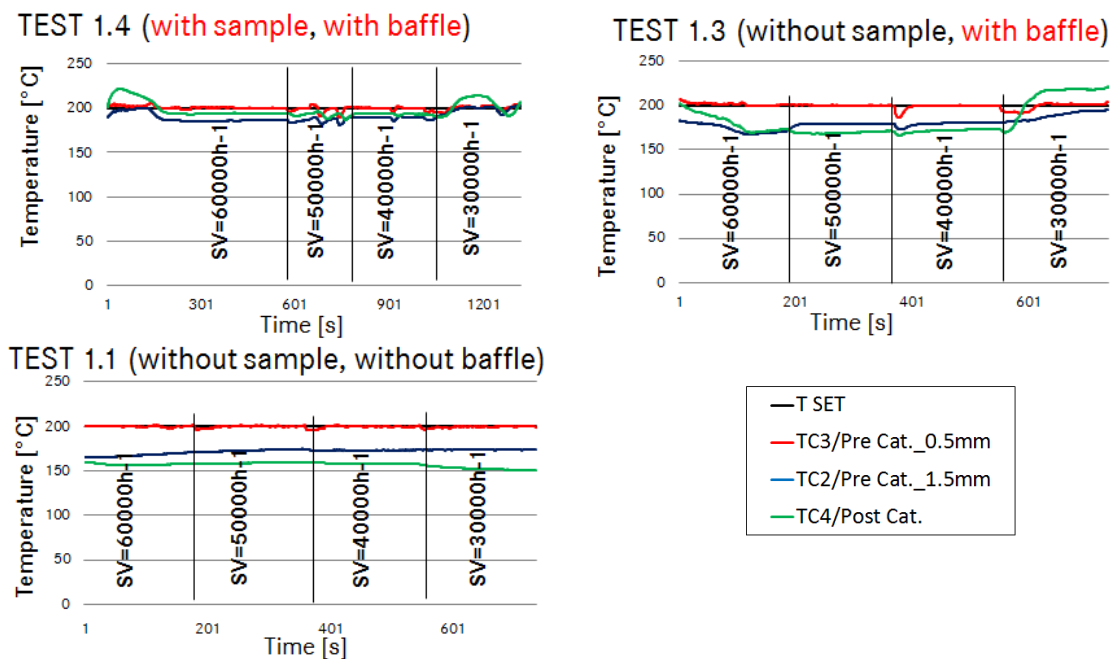


Figure 0.33. Comparison of SV test for the characterization of dynamic reactor

The experiments displayed in **Figure 0.33** were carried out to determinate the influence of the SV on the hot-cold N_2 mixing and temperature control behaviour. The three graphs show a basic experiment at constant temperature of 200°C but with different conditions. The first graph at the top on the right side displays the temperature distribution with sample and baffle. The second one was carried out only with baffle and the third one completely empty. During the experiment, the SV is reduced from 60000 h^{-1} to 30000 h^{-1} , starting with 50000 h^{-1} and 40000 h^{-1} .

The strong unstable dependence of the temperature offset on SV is observed for each experiment. The temperature after the catalyst can be higher than before the catalyst at low space velocities. This phenomenon is observed for the results with baffle at 30000 h^{-1} . The highest temperature offset can be also observed for non-baffle conditions.

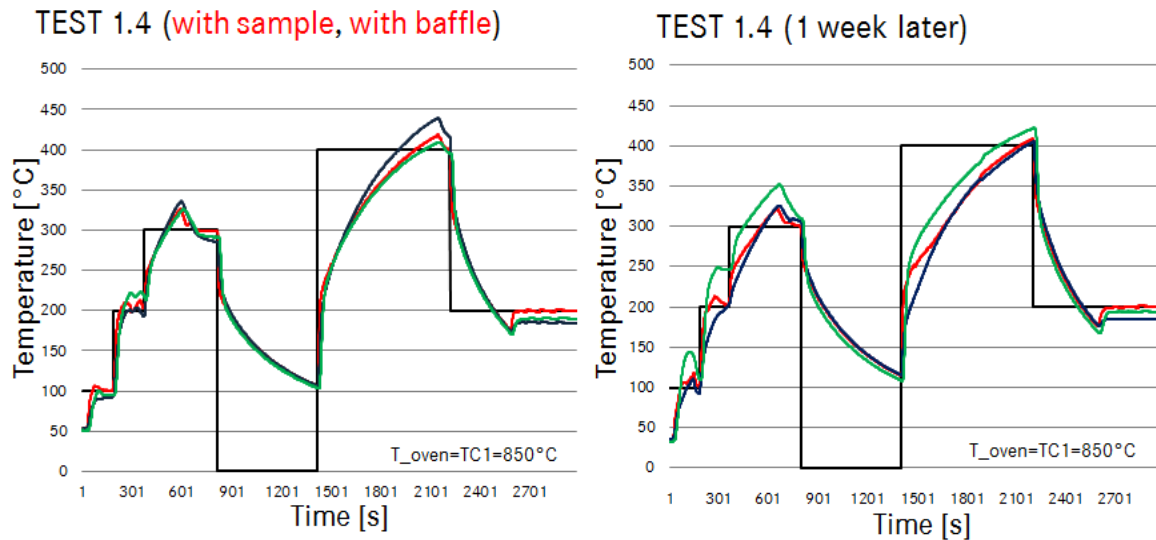


Figure 0.34. Comparison test 1.1 with a week delay for the dynamic characterization

Both graphs in **Figure 0.34** show the same test with same conditions: with sample and baffle for the configuration 1. However, the second test has been run 1 week later. Significant differences of the temperature distribution one week later are observed. Therefore, it could be concluded that the flow uniformity is easily affected and there is non-reproducibility of temperature distribution under same conditions.

ANEXO L - SAMPLE DEFINITION

SAMPLE PREPARATION

During the sample preparation some systematic steps must be followed in order to avoid errors that could appear during the process. Firstly, the sample is neither extracted from the centre of the monolith nor from the edge. This way, the defects due to impact on the surface or malformation are avoided. Secondly, the diameter/length of the core is adjusted to insure that the space velocity is between $40\text{--}90\text{ k h}^{-1}$. In this work, the space velocity is 60000 h^{-1} for each experiment. Finally, the same sample per aging conditions is used for the whole test procedure in order to exclude the impact of the variation of the washcoat-thickness (See **Figure 0.35**). [38]

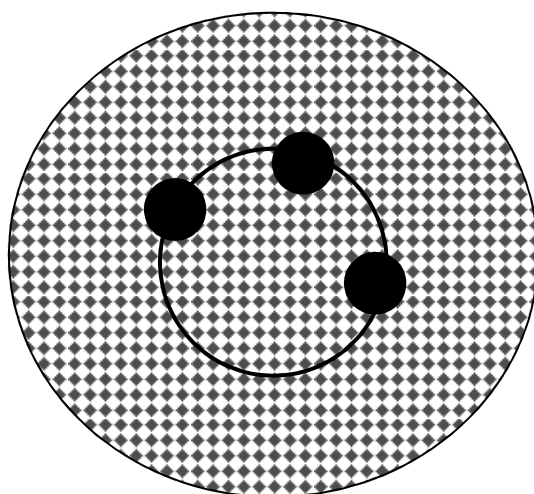


Figure 0.35. Representation of catalytic sample extraction [38]

The washcoat concentration near the front sides can be lower than in the centre of monolith due to the manufacturing process by immersion for both sides. Hence the sample is extracted from the catalytic centre as **Figure 0.36** shows.

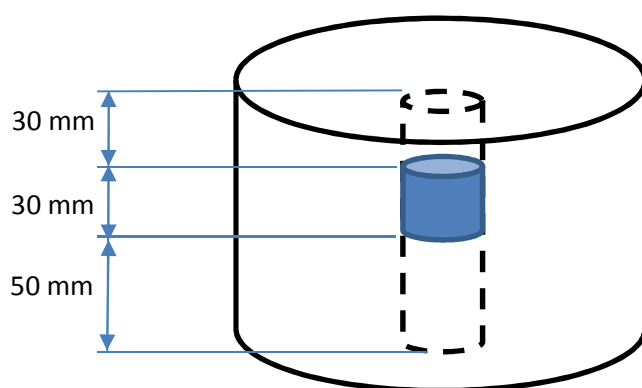


Figure 0.36. Representation of catalytic sample extraction

PHYSICAL AND GEOMETRIC PROPERTIES

The following physical and geometric properties of the sample have to be determined:

- Monolith diameter
- Monolith length
- Cell density (cpsi)
- Wall thickness
- Washcoat thickness

The monolith diameter and length are directly measured with a caliber. The other properties are determined by means of a microscope. The washcoat thickness (t_{wc}) for the simulation model is determined as follows:

The model is assumed equal square washcoat geometry while the real geometry can be a square or round. In case that the real geometry is also a square, the geometry can be directly used in model. In case of a round geometry, it must be converted mathematically into an equivalent square geometry. The washcoat volume given in the model must be the same as on the investigated catalyst brick, independent from the washcoat shape. Therefore the frontal area of the washcoat in the microscope pictures is determined by a planimetric tool, and the washcoat thickness for square shaped washcoat giving the same frontal is calculated. [39]

ANEXO M - DOC PRETEST

Before starting the DOC calibration experiments some pretests have been carried out for the characterization of the experimental temperature ramp and the definition of the preconditioning. A Diesel Oxidation Catalyst is likely to deactivate during constant experimental conditions. For the reactivation of the catalytic surface two preconditionings at a reducing atmosphere are defined. Preconditioning 1 consists of a temperature ramp up to 400°C (10K/min). When steady state is reached, a cooling temperature ramp is carried out at 8K/min. During preconditioning 2, the gasmix is fed for 1500s at a constant temperature of 80°C. The gasmix composition for both preconditionings is defined in **Table 0.5**.

Mix-n°	CO	CO ₂	C ₃ H ₆	H ₂	H ₂ O	NO	NO ₂	O ₂
	<i>ppm</i>	%	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>	%	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>	%
precond_mix1	0	8	0	500	5	0	0	0

Table 0.5. Gasmix composition for the DOC preconditioning [39]

The rise and fall of temperature lead to a hysteresis behaviour of the NO-oxidation over DOC during heating and cooling according to [13]. Therefore the slope of the experimental temperature ramp can have an influence on the hysteresis effect over DOC. To achieve a better knowledge of this influence, three temperature rates will be tested: 2K/min, 5K/min and 10K/min (pretest 1, pretest 2 and pretest 3 respectively). Due to the limitation of the steady state reactor, the maximum possible temperature ramp inside the reactor during cooling is 8K/min. Therefore, the third alternative will be run at 10K/min during heating and 8K/min during cooling.

The four pretests carried out for the determination of both preconditioning procedure and temperature slopes are defined as follows:

LO_pretest1

- preconditioning1
- LO-mix1: T-ramp up/down: 80°C – 300°C – 80°C, 2 K/min
- LO-mix6: T-ramp up/down: 80°C – 500°C – 80°C, 2 K/min
- LO-mix1: T-ramp up/down: 80°C – 300°C – 80°C, 2 K/min
- LO-mix6: T-ramp up/down: 80°C – 500°C – 80°C, 2 K/min
- preconditioning1
- LO-mix1: T-ramp up/down: 80°C – 300°C – 80°C, 2 K/min
- LO-mix6: T-ramp up/down: 80°C – 500°C – 80°C, 2 K/min

LO_pretest2: T-ramp

- like LO_pretest1, but at 5 K/min

LO_pretest3: T-ramp

- like LO_pretest1, but at 10 K/min

LO_pretest4: different preconditioning

- preconditioning2
- LO-mix1: T-ramp up/down: 80°C – 300°C – 80°C, 2 K/min
- LO-mix6: T-ramp up/down: 80°C – 500°C – 80°C, 2 K/min

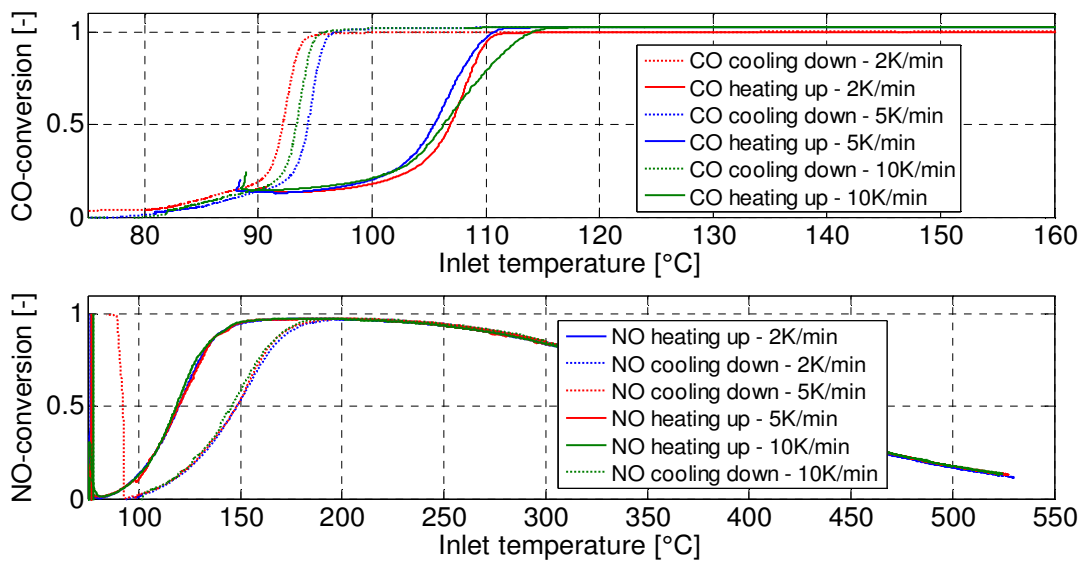


Figure 0.37. Comparison of CO-oxidation (at the top) at LO mix1 and NO-oxidation (at the bottom) at LO mix 6 during pretest temperature ramp at 2K/min, 5K/min and 10K/min after preconditioning 1

Figure 0.37 shows the comparison of CO-oxidation at 500ppm CO (LO mix1) and NO-oxidation at 200ppm NO (LO mix6) with a temperature ramp at 2, 5 and 10 K/min after preconditioning 1. One can clearly see the regular hysteresis for CO and the inverse hysteresis for NO. The differences in the light-off and light-out temperatures are smaller than 3K for the different temperature ramps and thus within the experimental error. A systematic influence of the temperature ramp on the hysteresis effect is not observable.

According to the previous results and in order to reduce the experimental time, the temperature slope for all experiments will be set to a compromising value of 6K/min.

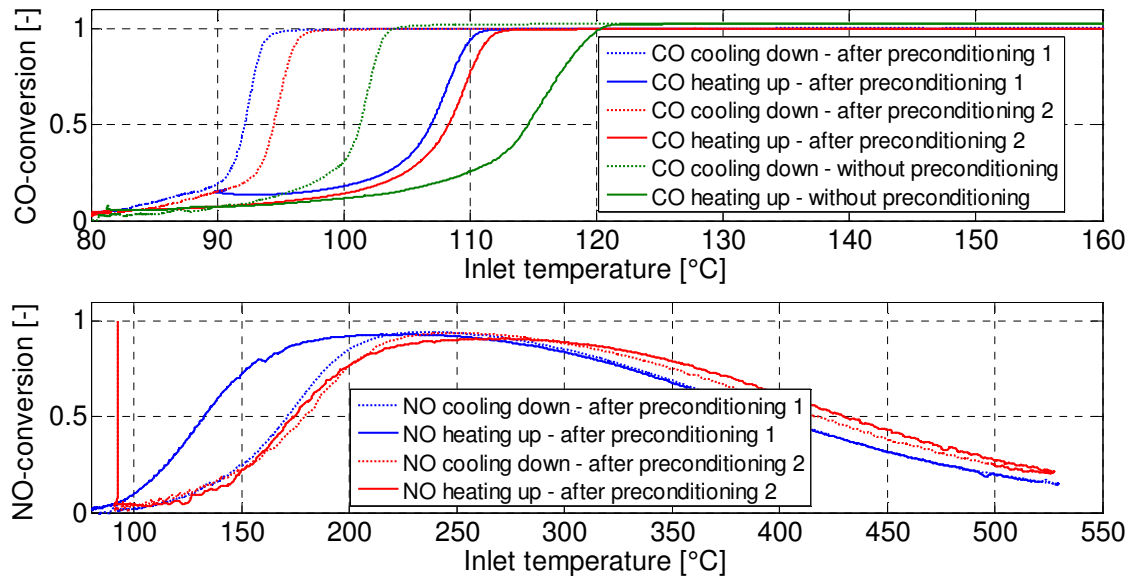


Figure 0.38. Comparison of CO-oxidation (at the top) at LO mix 1 after preconditioning 1, 2 and without preconditioning and comparison of NO-oxidation (at the bottom) at LO mix 6 after preconditioning 1 and 2 during pretest temperature ramp at 2K/min

Figure 0.38 shows the comparison of CO-oxidation (at the top) at 500ppm CO after preconditioning 1, 2 and without preconditioning and NO-oxidation (at the bottom) at 200ppm NO after preconditioning 1 and 2 with a temperature ramp of 2K/min. The CO-oxidation activity after preconditioning 1 and 2 is similar. However, the decrease in CO-oxidation activity without preconditioning is significant with respect to the activity after preconditioning 1. The CO light-off temperature as well as the light-out one increase ca. 10K without preconditioning.

However, the preconditioning 2 has a negative influence on NO ignition temperature. The light-off temperature after preconditioning 2 increases almost 50K with respect to the light-off temperature after preconditioning 1. This fact shows that the preconditioning 2 has not the expected regeneration effect. Therefore, the preconditioning 2 cannot be used for the DOC calibration experiments.

The regeneration effect of the preconditioning 1 can be observed at temperatures above 300°C. Therefore, a new preconditioning 3 will be fixed as a temperature ramp up to 300°C with a slope of 10K/min in order to reduce the required time and to achieve the catalytic regeneration before each experiment. **Figure 0.39** shows the comparison of CO-conversion (at the top) at 500ppm CO and NO-oxidation (at the bottom) at 200ppm NO after preconditioning 1 and 3. The CO light-out temperature increases ca. 3K and the light-off temperature decreases ca. 3K after the new preconditioning 3. The NO-oxidation activity after new preconditioning 3 is similar to after preconditioning 1. Therefore, the preconditioning 3 is also suitable for the DOC calibration.

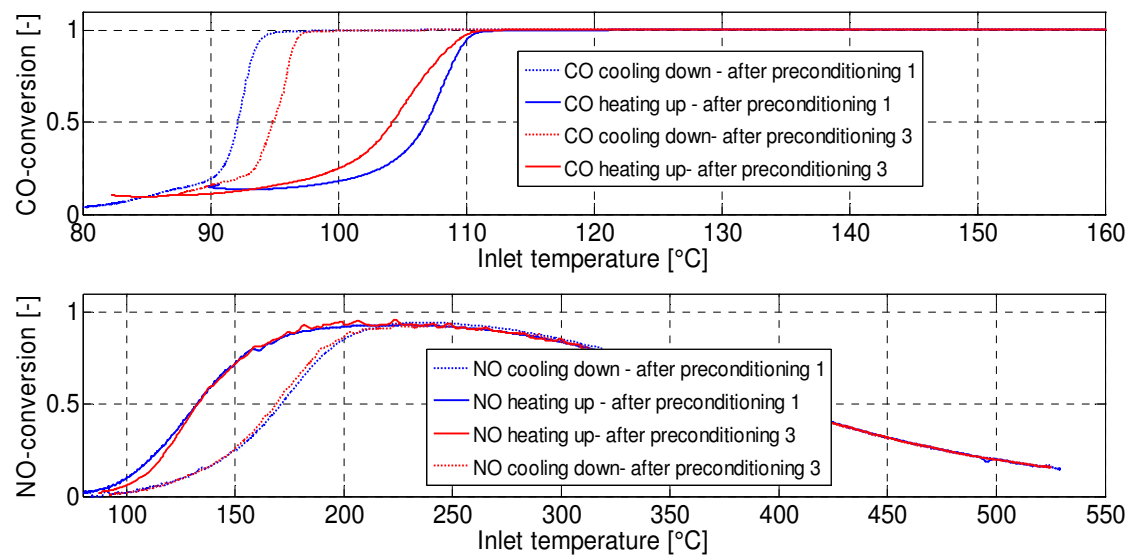


Figure 0.39. Comparison of CO-conversion (at the top) at LO mix1 after preconditioning 1 and 3 and NO-oxidation (at the bottom) at LO mix 6 during pretest temperature ramp at 2K/min after preconditioning 1 and 3

ANEXO N - GASMIX COMPOSITION FOR DOC CALIBRATION

Mix-n°	CO	CO ₂	C ₃ H ₆	H ₂	H ₂ O	NO	NO ₂	O ₂
	<i>ppm</i>	<i>%</i>	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>	<i>%</i>	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>	<i>%</i>
LO_mix1	500	8	0	0	5	0	0	8
LO_mix2	2000	8	0	0	5	0	0	8
LO_mix3	0	8	100	0	5	0	0	8
LO_mix4	0	8	500	0	5	0	0	8
LO_mix5a	500	8	100	0	5	0	0	8
LO_mix5b	2000	8	500	0	5	0	0	8
LO_mix6	0	8	0	0	5	200	0	8
LO_mix7	0	8	0	0	5	800	0	8
LO_mix8	2000	8	0	0	5	800	0	8
LO_mix9	0	8	500	0	5	800	0	8
LO_mix10	2000	8	500	0	5	800	0	8
LO_mix11	2000	8	500	0	5	200	0	8
LO_mix12	500	8	100	0	5	200	0	8
LO_mix13	500	8	0	0	5	100	100	8
LO_mix14	2000	8	0	0	5	100	100	8
LO_mix15	0	8	100	0	5	100	100	8
LO_mix16	0	8	500	0	5	100	100	8
LO_mix17	500	8	100	0	5	100	100	8
LO_mix18	2000	8	500	0	5	100	100	8
LO_mix19	2000	8	500	0	5	600	200	8
LO_mix20	0	8	0	200	5	0	0	8
LO_mix21	500	8	100	200	5	0	0	8
LO_mix22	0	8	0	200	5	100	100	8

Table 0.6. Gasmix composition of the basic experiments for the DOC calibration [39]